

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
JACQUES GUÈVREMONT

LE CONCEPT DE LA TEMPÉRATURE
DANS LES SIMULATIONS MOLÉCULAIRES

AOÛT 1996

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
JACQUES GUÈVREMONT

LE CONCEPT DE LA TEMPÉRATURE
DANS LES SIMULATIONS MOLÉCULAIRES

AOÛT 1996

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont d'abord au professeur Miroslav Grmela, co-directeur de recherche, qui a su me communiquer sa passion pour la science en général ainsi que son audace à explorer de nouvelles avenues. La cordialité de nos rapports ainsi que sa grande disponibilité ont été des plus appréciées. Je voudrais également remercier le Dr. Élie Boridy, directeur de recherche, pour l'appui et la confiance dont il m'a témoigné. Il me fait plaisir de souligner l'apport de ma compagne Yvette Saint-Hilaire qui, par sa patience et ses encouragements constants, m'a permis d'effectuer ce travail dans une ambiance sereine.

Le support financier a été fourni par l'entremise d'une bourse du *Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche* (FCAR). Une aide financière supplémentaire provenant du département de génie chimique de l'École Polytechnique, par l'entremise du professeur P. Carreau, a été grandement appréciée.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	v
LISTE DES SYMBOLES.....	vi
RÉSUMÉ.....	viii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I LES NIVEAUX DE DESCRIPTION.....	3
1.1 La mécanique classique.....	3
1.2 La mécanique statistique.....	7
1.3 La mécanique des fluides	13
1.4 Les connexions fondamentales.....	16
CHAPITRE II LE FORMALISME GÉNÉRALISÉ DES CROCHETS DE POISSON	21
2.1 La structure généralisée des crochets de Poisson	21
2.2 Le formalisme de Poisson et la mécanique classique	24
2.3 Le formalisme de Poisson et la mécanique statistique	25
2.4 Le formalisme de Poisson et la mécanique des fluides	28
CHAPITRE III LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	33
3.1 L'approche de la dynamique moléculaire : considérations générales	34
3.2 Système en équilibre : l'approche NNMD	40
3.3 Système en non équilibre : l'approche NEMD	44
CHAPITRE IV FLUIDE SOUMIS À UN ÉCOULEMENT.....	48
4.1 Définition des variables d'état	49
4.2 Détermination du crochet couplé	51
4.3 Particularisation du crochet couplé.....	53
4.4 Les équations dynamiques couplées.....	54

CHAPITRE V	
FLUIDE SOUMIS À DES CONTRAINTES DE TEMPÉRATURE.....	56
5.1 Définition des variables d'état	58
5.2 Détermination du crochet couplé	60
5.3 Les équations dynamiques couplées.....	64
CONCLUSION.....	68
ANNEXE A	
DÉTAILS DE DÉMONSTRATION	71
A.1 Le crochet hydrodynamique	71
A-2 Le crochet couplé associé à un fluide soumis à un écoulement.....	75
LISTE DES RÉFÉRENCES.....	83

LISTE DES ABRÉVIATIONS

MD	Dynamique moléculaire
NEMD	Dynamique moléculaire en non équilibre
NNMD	Dynamique moléculaire non newtonienne
μ can	Ensemble microcanonique
can	Ensemble canonique

LISTE DES SYMBOLES

A, B, C	Fonctionnelles ou propriétés macroscopiques
a, b	Fonctions de (q, p)
E	Énergie hydrodynamique
e	Densité d'énergie hydrodynamique
f_N	Fonction de distribution non réduite associée au système contenant N particules
f	Variables d'état
\mathbf{F}_i	Force externe agissant sur la particule i
\mathbf{F}_{ij}	Force exercée par la particule j sur la particule i
H_f	Hamiltonien associé aux variables f
h_N	Hamiltonien microscopique associé au système contenant N particules
\mathbf{J}, J_α	Densité du flux d'entropie couplé
\mathbf{j}, j_α	Densité du flux d'entropie
L_f	Opérateur de Poisson associé aux variables f
n	Le nombre de particules impliqué dans les simulations
N	Le nombre de particules d'un système donné
$\mathbf{P}, P_{\alpha\beta}$	Tenseur de pression
p	Ensemble des quantités de mouvement généralisées (appelées vitesses) associées aux particules du système. Lorsque le fluide possède une densité de quantité de mouvement macroscopique, la vitesse des particules est toujours mesurée par rapport à cet écoulement.
p	Pression scalaire
q	Ensemble des coordonnées généralisées (appelées positions) associées aux particules du système
\mathbf{r}, r_α	Vecteur position au sens macroscopique
S	Densité d'entropie couplé
s	Densité d'entropie
T	Température
t	Temps
\mathbf{U}, U_α	Densité de quantité de mouvement couplé
U	Énergie interne thermodynamique
\mathbf{u}, u_α	Densité de quantité de mouvement hydrodynamique
V	Énergie potentielle
\mathbf{v}, v_α	Quantité de mouvement hydrodynamique

δ	Dérivée de Volterra
δ	Fonction delta
Γ	Volume de phase accessible
η	Viscosité de cisaillement
ρ	Densité de masse hydrodynamique
τ	Tenseur des contraintes en fluide visqueux (extra stress tensor)
$\{ , \}_f$	Crochet de Poisson associé aux variables définies par f
\oplus	Indique un couplage

RÉSUMÉ

Plusieurs équations ont été proposées, dans le contexte de l'approche NEMD, afin de décrire le mouvement des particules d'un fluide soumis à des contraintes hydrodynamiques. Par exemple, les équations SLLOD décrivent le comportement des particules associées à un fluide incompressible, isotherme et soumis à un gradient de vitesse. Cependant, ce type d'équation n'était justifié qu'indirectement et ne provenait pas d'une dérivation formelle. Une telle dérivation des équations SLLOD a récemment été proposée par Grmela et consiste essentiellement à considérer un couplage entre le niveau de description de la mécanique classique, associée aux particules, et le niveau phénoménologique de la mécanique des fluides, basée sur la continuité des milieux. Dans ce mémoire, l'approche par couplage est d'abord présentée puis appliquée à l'étude d'un fluide soumis à des contraintes de température. La motivation d'une telle étude est de dériver les équations permettant de simuler un fluide soumis à des contraintes de température, ainsi que d'explorer la possibilité que la méthode par couplage puisse proposer une définition générale de la température, qui serait valide peu importe le degré de non équilibre et le type de système étudié. La première étape du processus du couplage, qui consiste à déterminer le crochet de Poisson associé à la combinaison des niveaux de description de la mécanique des fluides et de la mécanique statistique, a été réalisée. La seconde étape, impliquant une particularisation du dernier crochet, a été en partie effectuée grâce à l'introduction d'une nouvelle fonction de distribution F_n , reliée à la partie non linéaire de l'entropie. Cela a permis de dériver des équations dynamiques associées aux particules en terme des variables macroscopiques considérées et de la dernière fonction de distribution. Le résultat montre que le gradient de température apparaît dans les équations reliées à la vitesse des particules. Enfin, les critères de validité que devra respecter la particularisation de F_n sont discutés.

Mots clés : *mécanique statistique en non équilibre, dynamique moléculaire en non équilibre (NEMD), SLLOD, crochets de Poisson, température.*

INTRODUCTION

L'approche de la dynamique moléculaire en non équilibre (NEMD) propose d'obtenir les propriétés dynamiques d'un fluide soumis à des contraintes, directement à partir du comportement des particules le constituant. Les propriétés considérées sont les propriétés macroscopiques, tel le tenseur de pression, tandis que les contraintes, jouant le rôle de forces externes, sont représentées par des gradients hydrodynamiques. Cette approche exige donc que, non seulement les propriétés observables puissent être exprimées en terme des variables associées aux particules, mais également que les équations décrivant le mouvement des particules incluent les contraintes hydrodynamiques imposées au fluide. Le dernier point implique l'ajout de termes dans les équations de la mécanique classique. Or, comme nous le verrons ultérieurement, les équations d'évolution proposées dans le contexte de l'approche NEMD, par exemple les équations SLLOD valides pour un fluide incompressible et isotherme sous écoulement, sont fondées uniquement sur des arguments indirects et ne sont pas dérivées formellement. Le contexte général de ce mémoire est la justification théorique de ce type d'équation.

Grmela a récemment proposé que les équations de l'approche NEMD soient formellement dérivées en considérant un couplage des cadres théoriques, utilisés traditionnellement afin de décrire l'évolution d'un système macroscopique. Le couplage lui-même est favorisé par l'adoption du formalisme généralisé des crochets de Poisson, qui offre l'avantage d'exprimer les différents cadres théoriques sous une même structure mathématique. Grmela a alors démontré que les équations SLLOD sont obtenues lorsque ce couplage est appliqué à un fluide incompressible, isotherme et soumis à un écoulement.

Ce mémoire poursuit deux objectifs. Le premier est la présentation de la méthode développée par Grmela. Le deuxième, qui constitue la partie originale du présent travail, est l'application de cette méthode à un fluide incompressible, au repos et soumis à des contraintes de température. La motivation d'une telle analyse est d'abord de dériver des équations permettant la simulation de ce type de système, qui ne sont pas encore disponibles, et ensuite d'explorer la possibilité que la méthode par couplage puisse proposer une définition générale de la température en terme

microscopique. Ces motivations doivent être perçues dans une perspective à moyen terme. Les objectifs particuliers poursuivis dans ce mémoire seront discutés ultérieurement.

Le mémoire est organisé de la manière suivante. Le chapitre I présente les différents cadres théoriques qui sont considérés dans ce mémoire. Ainsi, les approches de la mécanique classique, de la mécanique statistique à la Liouville et de la mécanique des fluides sont résumées. La dernière section présente les connexions, permettant de relier ces cadres théoriques, et qui seront utilisées par la suite. Le chapitre II présente d'abord le formalisme généralisé des crochets de Poisson, valide pour tout système hamiltonien, qu'il soit canonique ou non. Il sera ensuite montré que les différentes équations dynamiques, présentées au chapitre I, peuvent être obtenues à partir de ce formalisme. La plupart des procédures utilisées dans ce travail sont présentées dans ce chapitre. Le chapitre III se démarque quelque peu du reste du mémoire en présentant l'approche de la dynamique moléculaire, ainsi que le type de modélisation traditionnellement utilisé dans ce contexte, afin de décrire le mouvement des particules d'un système qui n'est pas isolé. En particulier, la dernière section est consacrée à la présentation des équations SLLOD de l'approche NEMD. La méthode proposée par Grmela est ensuite présentée au chapitre IV et est appliquée à un fluide incompressible, isotherme et soumis à un écoulement. Les équations SLLOD seront alors obtenues formellement en considérant le couplage du niveau de description de la mécanique classique et de celui de la mécanique des fluides. Enfin, le chapitre V est consacré à l'analyse d'un fluide incompressible, au repos et soumis à des contraintes de température.

CHAPITRE I

LES NIVEAUX DE DESCRIPTION

Plusieurs cadres théoriques ont été proposés afin de décrire le comportement dynamique d'un système macroscopique. Ces cadres théoriques ont été développés indépendamment les uns des autres et reposent sur des points de vue différents. Ils seront ainsi appelés niveaux de description. Traditionnellement, l'analyse d'un système donné dans une situation particulière est effectuée en choisissant le niveau de description qui semble le plus approprié et en ignorant les autres niveaux. L'approche adoptée dans ce mémoire propose, au contraire, de considérer simultanément plus d'un niveau de description, ce qui sera discuté ultérieurement. Nous commençons ici par la présentation des différents niveaux de description indépendants qui forment pour ainsi dire la base d'analyse. Ainsi, dans ce chapitre, les approches de la mécanique classique, de la mécanique statistique à la Liouville et de la mécanique des fluides sont d'abord résumées. Suivra une discussion sur les connexions permettant, sous certaines conditions, de relier les différents niveaux de description. Mentionnons que le traitement de la présentation est adapté au présent contexte et que le choix de la matière traitée est dicté par les besoins futurs. Notons finalement que nous considérerons dans le présent mémoire que les systèmes étudiés peuvent être adéquatement décrits dans un cadre classique. La mécanique quantique, décrivant correctement le comportement individuel des atomes ou des molécules, ne sera donc pas discutée.

1.1 La mécanique classique

Tout système physique étant composé d'atomes ou de molécules, que l'on désignera ci-après par le terme général de particules, il est toujours envisageable de décrire le comportement de ce système à partir des particules le composant. De plus, il est clair que la structure microscopique d'un corps influence son comportement global. Ultimement, toutes les caractéristiques, statiques ou dynamiques, trouvent leur origine dans la structure microscopique particulière du corps

considéré. La description du point de vue des particules est donc à la fois fondamentale et directe dans sa justification. Dans cette première section, nous percevrons un corps macroscopique comme étant un ensemble discret de particules en interaction. Afin de simplifier la présentation et la généralisation ne présentant pas de difficultés majeures, nous considérerons que les particules sont identiques et que leur masse est égale à l'unité.

Plusieurs types de formalisme ont été développés afin de décrire l'évolution temporelle d'un système de N particules, ce qui est du domaine de la mécanique classique. Nous travaillerons dans ce mémoire à l'intérieur du formalisme développé par Hamilton. Nous adopterons ici une approche axiomatique et présenterons le formalisme hamiltonien comme étant un point de départ autonome et indépendant. Les liens et les conditions d'équivalence entre les divers formalismes de la mécanique classique ne seront donc pas discutés.

Selon le point de vue hamiltonien, le système physique est complètement caractérisé par la connaissance des coordonnées et des quantités de mouvement généralisées, qui seront notées par

$$(q, p) \equiv (q_{1\alpha}, \dots, q_{N\alpha}, p_{1\alpha}, \dots, p_{N\alpha}) \equiv (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (1.1)$$

où α dénote les trois composantes indépendantes dans l'espace cartésien tridimensionnel. Nous utiliserons dorénavant les termes de position et de vitesse pour désigner respectivement q et p , afin de ne pas alourdir inutilement le texte. L'ensemble de ces variables forme l'espace cartésien de dimension $6N$, appelé l'espace de phase. Un seul point dans cet espace détermine alors complètement l'état d'un système du point de vue purement microscopique des N particules.

L'évolution des variables d'état (q, p) est décrite par les équations d'Hamilton :

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} H(q, p, t) \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} H(q, p, t),\end{aligned}\tag{1.2}$$

appelées également équations canoniques. Ces équations sont remarquables par le fait que les variables d'état sont interchangeables entre elles, sauf pour le signe, ce qui indique leur nature antisymétrique. Nous interpréterons toujours la fonction H , l'hamiltonien, comme étant l'énergie totale du système. Nous allons également considérer que l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps. Ces deux conditions permettent d'introduire la définition usuelle de l'hamiltonien du système du point de vue des N particules :

$$H(q, p) \equiv h_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha}^2}{2} + V(q).\tag{1.3}$$

Cette définition est également fondée sur l'hypothèse selon laquelle l'énergie totale est l'addition de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, qui ne dépend que de la position des particules. Avec ce choix, les équations d'Hamilton deviennent alors

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \mathbf{p}_i \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} V(q),\end{aligned}\tag{1.4}$$

qui seront identifiées comme étant les équations dynamiques de la mécanique classique.

D'autre part, la condition selon laquelle H ne dépend pas explicitement du temps, ainsi que la considération des équations canoniques, impliquent que

$$\frac{d}{dt} H(q, p) = \frac{\partial H}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t} = 0\tag{1.5}$$

et donc que l'hamiltonien est une constante du mouvement. Si H est interprété comme étant l'énergie du système, alors l'énergie est elle-même une constante d'évolution. Il est alors clair que les équations dynamiques de la mécanique classique, basées sur ces mêmes considérations, impliquent la condition macroscopique selon laquelle l'énergie totale est une constante. Ces équations ne seront donc valides que pour un système *isolé*.

Du point de vue géométrique, la dynamique du système des N particules est représentée par une trajectoire dans l'espace de phase. Lorsque l'évolution des particules est décrite par les équations de la mécanique classique, cette trajectoire est contrainte à une hypersurface où l'énergie totale possède une valeur constante déterminée.

Notons également que les équations d'Hamilton possèdent la propriété fondamentale d'être réversibles temporellement. En effet, l'action d'inverser le mouvement tel que

$$\frac{d}{dt} \rightarrow -\frac{d}{dt} \quad \text{et} \quad p \rightarrow -p \quad (1.6)$$

ne modifie pas la structure des équations, de telle sorte qu'aucune direction temporelle n'est privilégiée. Cette caractéristique est incompatible avec le comportement macroscopique observé et avec la deuxième loi de la thermodynamique. Cet aspect sera discuté ultérieurement dans le contexte des simulations moléculaires.

Considérons maintenant une propriété macroscopique quelconque (A) d'un système isolé. La résolution des équations dynamiques associées à q et à p permet de connaître les valeurs instantanées de cette propriété, pourvu que celle-ci soit exprimable uniquement en terme de la position et de la vitesse des particules :

$$A(t) = A(q(t), p(t)). \quad (1.7)$$

La valeur moyenne de la propriété A , sur une portion de la trajectoire dans l'espace de phase, est alors obtenue par la moyenne temporelle

$$\overline{A} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau} dt A(q(t), p(t)), \quad (1.8)$$

qui est interprétée comme étant étroitement reliée à la valeur observée expérimentalement.

L'approche de la mécanique classique décrit donc totalement et de manière exacte le comportement réversible (non dissipatif) du système isolé contenant N particules. Néanmoins, il est évident que la résolution de la dynamique associée au nombre typique d'Avogadro (10^{23}) de particules en interaction est difficilement envisageable en pratique¹. Traditionnellement, l'approche de la mécanique classique a été perçue comme une base d'analyse utile conceptuellement, mais sans résolution possible pour un système macroscopique. L'approche de la mécanique statistique, qui sera discutée à la prochaine section, combine cette base avec des considérations probabilistes. Par contre, la puissance toujours croissante des ordinateurs permet maintenant de calculer les trajectoires associées à un très grand nombre de particules en interaction. Le cadre théorique présenté dans cette section peut alors être appliqué intégralement afin de déterminer les propriétés macroscopiques d'un système isolé. Cette approche est l'approche adoptée par la méthode de la dynamique moléculaire de base (MD) qui sera présentée à la section 3.1.

1.2 La mécanique statistique

L'approche de la mécanique statistique consiste à déterminer les propriétés macroscopiques d'un système donné, à partir d'une *certaine* connaissance de son état microscopique. Cette approche est fondée sur la considération selon laquelle il n'est pas nécessaire ni utile de connaître l'état microscopique exact afin de décrire avec une précision raisonnable le comportement observable du système. Cela encourage ainsi l'introduction d'une variable d'état qui, tout en étant une fonction des variables microscopiques, possède une nature fondamentalement probabiliste. L'adoption d'un tel point de vue a permis une plus grande compréhension de l'origine moléculaire des propriétés

¹ La question de la détermination de l'état initial sera discuté à la section 3.1.

macroscopiques. L'utilité de la mécanique statistique, au sens de la dernière phrase, sera discutée à la section 1.4. Dans cette section la mécanique statistique est présentée comme niveau indépendant. Nous discuterons d'abord de l'approche générale à la Liouville, décrivant le comportement dynamique d'un système quelconque. Le cas particulier où le système est en équilibre sera ensuite présenté.

Considérons un système pouvant être complètement caractérisé par quelques paramètres tels la pression, l'énergie, la densité, le volume ou encore la température. Du point de vue microscopique, un très grand nombre d'états peuvent représenter cette condition macroscopique particulière, ce qui forme dans l'espace de phase un nuage de points. Une telle collection d'états indépendants, pouvant chacun représenter le système physique considéré, est appelée ensemble de systèmes dans la terminologie de Gibbs. Le nombre M de ces systèmes étant très grand, la région ainsi formée dans l'espace de phase peut être décrite adéquatement par une fonction continue D , appelée fonction de densité et définie telle que

$$D(q,p,t)dqdp \quad (1.9)$$

représente le nombre de systèmes (ou points de phase) dans le volume de phase $dqdp$ autour du point de phase (q,p) et au temps t .

L'évolution temporelle de la fonction de densité est déterminée par l'équation de Liouville :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) = 0 \quad (1.10)$$

qui est fondée essentiellement sur l'évolution déterministe telle que prescrite par les équations d'Hamilton, ainsi que sur la condition selon laquelle les trajectoires individuelles de chacun des systèmes de l'ensemble ne peuvent se croiser dans l'espace de phase. L'équation de Liouville peut également être perçue comme étant analogue à une équation de continuité, associée à un fluide incompressible.

D'autre part, une interprétation probabiliste de la fonction de densité peut être considérée en définissant le rapport

$$\frac{D(q,p,t)dqdp}{\int dq \int dp D(q,p,t)dqdp} \equiv f_N(q,p,t)dqdp \quad (1.11)$$

comme étant la probabilité que l'état (q,p) soit effectivement l'état du système physique observé au temps t . La densité de probabilité normalisée f_N , qui est également appelée fonction de distribution non réduite, est donc explicitement définie telle que

$$f_N(q,p,t)dqdp \quad (1.12)$$

représente la probabilité pour que simultanément, la particule 1 soit dans le volume dq_1dp_1 autour du point (q_1,p_1) , que la particule 2 soit dans le volume dq_2dp_2 autour du point (q_2,p_2) , et cela pour les N particules du système et au temps t . La fonction de distribution f_N est donc associée au système physique contenant N particules tandis que la fonction D s'adresse à l'ensemble des M systèmes. Etant donné que les deux fonctions ne sont reliées que par une constante, l'évolution de la fonction de distribution non réduite est également décrite par l'équation de Liouville :

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f_N}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right). \quad (1.13)$$

Par ailleurs, l'approche de la mécanique statistique affirme que la valeur observée d'une propriété dynamique quelconque $A(t)$ est adéquatement déterminée par la moyenne d'ensemble, définie par

$$\langle A \rangle = \int dq \int dp A f_N(q,p,t) \quad (1.14)$$

et où la dépendance temporelle est exprimée par l'entremise de f_N . Cette affirmation est manifestement une hypothèse et sa validité devra toujours être confirmée. Ainsi, la connaissance de la fonction de distribution associée à un système donné est suffisante afin de déterminer la valeur moyenne d'une propriété quelconque de ce système. Cependant, la résolution de f_N à partir de l'équation de Liouville s'avère être extrêmement difficile. Cela provient du fait que la fonction de distribution f_N sous-entend une connaissance détaillée du système, ce qui peut ne pas être

nécessaire d'un point de vue macroscopique. Cette exigence peut être diminuée en considérant la fonction de distribution réduite, déterminée à partir de f_N à l'aide de

$$f_m(1, \dots, m) = \int d(m+1) \dots \int dN f_N(1, \dots, N) ; m < N \quad (1.15)$$

où on a utilisé la notation pratique

$$1 \equiv (q_{1\alpha}, p_{1\alpha}), \dots, N \equiv (q_{N\alpha}, p_{N\alpha}) \quad (1.16)$$

et qui représente la densité de probabilité de trouver le sous système contenant m particules dans le volume $d1 \dots dm$ autour de l'état $(1, \dots, m)$. La connexion avec le système entier contenant N particules identiques est obtenue par la relation

$$F_m = \frac{N!}{(N-m)!} f_m \quad (1.17)$$

où l'on a tenu compte de l'indiscernabilité des particules. Un cas particulier important, représentant également un cas extrême, est la fonction de distribution associée à une seule particule interprétée telle que

$$F_1(1) = N \int d2 \dots \int dN f_N(1, \dots, N) = N f_1(1) \quad (1.18)$$

représente le nombre probable de particules se situant à l'intérieur du volume de phase (de dimension 6) associé à une seule particule, autour du point de phase (q_1, p_1) . Notons que la fonction réduite f_1 ne nécessite aucune connaissance quant aux interactions entre les N particules. En ce sens, la dernière fonction de distribution est plus macroscopique que la fonction de distribution non réduite.

L'équation dynamique associée à une fonction de distribution réduite quelconque peut être déterminée à partir de l'équation de Liouville et des équations (1.15 et 1.17) ainsi que de l'hamiltonien associé aux particules. On peut alors montrer [Hansen et McDonald 1986] que

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^m \left(p_{\alpha i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_{\alpha i}} + \left(\mathbf{F}_i + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial p_{\alpha i}} \right) \right] F_m(1, \dots, m, t) \\
& = - \sum_{i=1}^N \int d_1 \cdots \int d_{m+1} F_{i, m+1} \cdot \frac{\partial}{\partial p_{\alpha i}} F_{m+1}(1, \dots, m+1, t)
\end{aligned} \tag{1.19}$$

où \mathbf{F}_i et \mathbf{F}_{ij} représentent respectivement la force externe agissant sur la particule i et la force agissant sur la même particule par la particule j . La propriété remarquable de cette équation est que l'évolution de F_m dépend de F_{m+1} qui elle-même est solution d'une équation impliquant F_{m+2} et ainsi de suite jusqu'à f_N créant ainsi un système d'équations, appelé la hiérarchie BBGKY¹. Ainsi, selon le niveau de description de Liouville, même l'équation d'évolution associée à la fonction de distribution réduite F_I nécessite la connaissance de f_N .

L'équation cinétique de Boltzmann décrit l'évolution de f_I en considérant seulement les collisions binaires et en négligeant les corrélations entre les collisions successives, ce qui est justifié pour les gaz dilués. La théorie cinétique peut donc être perçue comme étant une méthode permettant de fermer adéquatement la hiérarchie BBGKY, pour un système de faible densité. En tant que telle, la théorie cinétique est un niveau indépendant et distinct du cadre théorique de Liouville. Soulignons également qu'une telle fermeture du système a pour effet d'engendrer l'irréversibilité. En effet, l'équation de Boltzmann contrairement à celle de Liouville, n'est pas invariante sous la transformation (1.6) et possède donc une direction temporelle déterminée. Cette irréversibilité est décrite par le théorème H qui peut être perçu comme l'équivalent microscopique de la deuxième loi de la thermodynamique, mais valide seulement pour les gaz dilués.

Considérons maintenant que la fonction de distribution ne dépend pas du temps. L'équation de Liouville devient alors :

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f_N}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) = 0 \tag{1.20}$$

¹ Pour Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood et Yvon.

qui n'est manifestement valide que pour un système en équilibre. Une solution évidente de la dernière équation est :

$$f_N(q,p) = cste, \quad (1.21)$$

ce qui signifie que tous les états du système ont une probabilité égale de représenter le système physique considéré. Etant donné que la dernière équation n'est pas la seule solution possible, l'équiprobabilité des états d'un système en équilibre doit être perçue comme étant fondamentalement une hypothèse. L'équiprobabilité des états ainsi que le grand nombre d'états possibles permettent alors l'utilisation des techniques statistiques, ce qui fournit en pratique des avantages considérables.

D'une manière un peu plus générale on obtiendra la solution (1.20) si la fonction de distribution ne dépend que d'une constante du mouvement. Considérons un système isolé pouvant être adéquatement caractérisé par le nombre de particules, le volume et l'énergie. Un ensemble de ces systèmes est appelé ensemble microcanonique. Pour un tel ensemble, un choix évident de constante d'évolution est l'hamiltonien représentant l'énergie du système. Considérons donc que la fonction de distribution ne dépend des variables microscopiques que par l'hamiltonien et qu'elle est non nulle seulement lorsque l'hamiltonien correspond à l'énergie E du système, ce qui peut s'exprimer par :

$$f_{N(\mu can)}(h_N(q,p)) = \frac{\delta(h_N(q,p) - E)}{\int dq \int dp \delta(h_N(q,p) - E)}, \quad (1.22)$$

où δ dénote la fonction delta et où le dénominateur représente le volume de phase accessible (Γ). La dernière équation relie donc l'hamiltonien, qui est fonction des variables microscopiques, et l'énergie au sens global du système. Une propriété quelconque du système isolé est alors déterminée par la moyenne d'ensemble :

$$\langle A \rangle_{\mu can} = \int dq \int dp f_{N(\mu can)} A \quad (1.23)$$

qui, selon la mécanique statistique représente la valeur observée. Elle doit donc être identique à la moyenne temporelle introduite à la section précédente pourvu que celle-ci soit intégrée sur une durée suffisamment longue et que l'hypothèse d'ergodicité soit valide. En pratique il est donc nécessaire, afin d'obtenir la valeur moyenne d'une propriété quelconque, de connaître ou de dénombrer les états accessibles du système de telle sorte que seuls quelques problèmes simples peuvent être résolus analytiquement. Mentionnons que la méthode de Monte-Carlo permet de résoudre des situations plus complexes.

Nous avons donc présenté ci-dessus l'approche à la Liouville de la mécanique statistique en tant que niveau de description indépendant. La variable d'état est alors la fonction de distribution associée au système considéré. Le cas particulier d'un système isolé en équilibre a été obtenu à partir du cadre général.

1.3 La mécanique des fluides

L'évolution d'un corps peut également être décrite d'un point de vue strictement macroscopique en considérant l'évolution de quantités observables telles que la densité de masse (ρ), la quantité de mouvement (\mathbf{v}) et l'énergie (E). La nature moléculaire du fluide est alors totalement ignorée et l'on considère que ces quantités sont adéquatement représentées par des fonctions continues de l'espace. Nous considérerons seulement la description eulérienne, qui en tant que description accessible au niveau expérimental, est davantage développée et utilisée. Le mouvement d'un fluide est alors complètement caractérisé si l'évolution temporelle des variables d'état est déterminée pour chaque position fixe \mathbf{r} du fluide. Les équations d'évolution de ces variables sont établies en considérant que les variables d'état sont globalement conservées et qu'elles ne peuvent varier que par un processus de redistribution locale. On obtient ainsi les équations de continuité suivantes :

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)]}{\partial \mathbf{r}} \equiv - \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial [\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)]}{\partial t} \equiv \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)) \quad (1.25)$$

$$\frac{\partial[\rho(\mathbf{r},t)E(\mathbf{r},t)]}{\partial t} \equiv \frac{\partial e(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[e(\mathbf{r},t)\mathbf{v}(\mathbf{r},t) + J_Q(\mathbf{r},t) + \mathbf{P}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r},t) \right], \quad (1.26)$$

où \mathbf{u} et e sont respectivement les densités de la quantité de mouvement et de l'énergie, associées au fluide. L'équation (1.24) est l'équation de continuité usuelle, reliée à la conservation de la masse totale, tandis que l'équation (1.25) est associée à la conservation de la densité de quantité de mouvement. Cette équation tient compte du fait que la quantité de mouvement peut varier selon deux types de processus. D'abord par convection, ce qui est représenté par le premier terme du gradient, ensuite par la pression exercée sur l'élément de volume considéré par le fluide environnant, ce qui est exprimé par le tenseur de pression \mathbf{P} dans le deuxième terme du gradient. Le tenseur de pression est défini en général par

$$P_{ij}(\mathbf{r},t) = p\delta_{ij} - \tau_{ij} \quad (1.27)$$

où p représente la pression scalaire tandis que τ est le tenseur des contraintes en fluide visqueux (*extra stress tensor*). L'équation (1.25) peut également être interprétée comme étant l'équation de Newton appliquée localement et où l'argument du gradient joue alors le rôle de potentiel. L'équation (1.26) associée à la conservation de la densité d'énergie, tient compte du fait que celle-ci peut varier par convection, par diffusion ou encore par le travail originant de la pression sur le volume considéré, qui sont respectivement représentés par les trois termes dans l'argument du gradient. Le flux de chaleur J_Q est explicitement défini comme étant le flux d'énergie traversant un élément de surface se déplaçant avec le fluide.

Les dernières équations ne peuvent être directement résolues étant donné que le système n'est pas fermé. Afin de remédier à la situation on fait appel à des équations constitutives appelées également relations de comportement, reliant les quantités telles que le tenseur de contraintes en fluide visqueux et le flux de chaleur aux variables d'état. Un exemple d'une telle relation pour le tenseur τ , est

$$\tau_{xy} \equiv -\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (1.28)$$

où η est la viscosité de cisaillement et représente la réaction d'un milieu donné soumis à un gradient de vitesse. L'utilisation des équations constitutives permet alors la fermeture du système des équations de continuité. Cependant, l'établissement de ces équations nécessite la compréhension des mécanismes impliqués, dans le sens où elles relient la cause et l'effet d'un mécanisme de transport donné. La mécanique des fluides en tant qu'approche phénoménologique ne fournit pas une telle connaissance et celle-ci doit provenir soit du travail expérimental, soit d'une modélisation au niveau moléculaire. Enfin, il est important de souligner que l'équation constitutive (1.28) transforme l'équation de continuité (1.25) en une équation irréversible. Ainsi la solution de l'équation de continuité tient alors compte de la dissipation¹. Les équations fondamentales de Navier-Stokes sont obtenues à partir des équations de continuité précédentes et d'équations constitutives du type de (1.28).

Lorsque le tenseur τ est nul, c.-à-d. en l'absence de cisaillement, l'équation de continuité (1.25) devient

$$\frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} [\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) + p(\mathbf{r}, t)] \quad (1.29)$$

qui est l'équation d'Euler.

Alternativement à la densité d'énergie, on peut considérer la densité de l'entropie s comme variable d'état. En fait, le mouvement d'un fluide est complètement caractérisé par la spécification du champ de vitesse et de deux fonctions thermodynamiques quelconques. Pour un fluide non dissipatif, la deuxième loi de la thermodynamique s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{s}{\rho} \right) = 0. \quad (1.30)$$

L'équation de continuité associée à la densité de l'entropie est alors :

¹ Dans ce mémoire, la dissipation sera toujours interprétée dans le sens entropique.

$$\frac{\partial s(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(s(\mathbf{r},t)\mathbf{v}(\mathbf{r},t)) \quad (1.31)$$

dans laquelle l'argument du gradient représente la densité du flux d'entropie.

Nous avons présenté l'approche phénoménologique de la mécanique des fluides. Les équations dynamiques réversibles 1.24, 1.25 et 1.31 décrivent l'évolution des variables d'état p , \mathbf{u} et s , respectivement. Lorsque le fluide considéré est non visqueux l'évolution de \mathbf{u} est décrite par l'équation d'Euler (1.29).

Notons ici que nous n'avons pas discuté explicitement du cadre phénoménologique de la thermodynamique. Cependant nous considérerons que ce cadre est un niveau de description indépendant, décrivant un système en équilibre ou un système sans dissipation (par la deuxième loi). En tant que tel, nous exigerons que les différentes approches développées soient cohérentes avec les lois de la thermodynamique. La considération de l'équation (1.30) en est un exemple.

1.4 Les connexions fondamentales

Dans les trois premières sections nous avons introduit les niveaux de description indépendants. Nous discutons dans la présente section de quelques unes des connexions qui ont été développées entre ces niveaux. Ces connexions permettent, sous certaines conditions, d'établir des expressions microscopiques des variables introduites dans les cadres phénoménologiques de la thermodynamique et de la mécanique des fluides. Nous sommes particulièrement intéressés ici à établir de telles relations pour la température ainsi que pour le tenseur de pression.

Discutons en premier lieu de la mécanique statistique à la Gibbs qui établit un passage entre la mécanique classique et la thermodynamique. Tel que discuté précédemment, une propriété statique quelconque d'un système isolé peut être déterminée par l'approche de la mécanique statistique, à l'aide de la fonction de distribution associée à l'ensemble microcanonique (1.22). Il a été montré, grâce surtout à la contribution de Gibbs, que ce type d'approche est cohérent avec le cadre de la thermodynamique. L'élément central ici est la considération d'une version à la mécanique statistique de l'entropie¹ :

$$s \equiv -f_N \ln f_N. \quad (1.32)$$

Dans le cas particulier d'un système isolé où l'on peut appliquer l'équiprobabilité des états, on peut montrer – voir par exemple Tolman (1979) – que l'entropie devient :

$$s = \ln \Gamma. \quad (1.33)$$

Bien que l'entropie, telle que définie par les deux dernières équations, présente les mêmes caractéristiques que l'entropie en tant que variable thermodynamique, ces définitions sont considérées comme étant des postulats. Elles jouent, dans le contexte de la mécanique statistique à la Gibbs, le rôle de connexions fondamentales. La connexion (1.32) sera considérée dans ce mémoire comme étant valide en général, peu importe le degré de non équilibre du système.

Les fonctions thermodynamiques d'un système isolé peuvent alors être obtenues à partir de l'hamiltonien du système, par la procédure suivante. D'abord le volume de phase (Γ) peut être calculé à partir de l'hamiltonien considéré comme étant connu en utilisant (1.22). Ensuite, l'entropie est obtenue à partir de (1.33). Finalement, l'énergie peut être solutionnée en terme de l'entropie et du volume du système considéré. L'énergie ainsi obtenue sera considérée comme étant l'énergie interne (U) du système. Cette procédure permet alors d'obtenir les différentes fonctions thermodynamiques par les relations telles que :

¹ Nous adopterons dans ce mémoire la notation selon laquelle la constante de Boltzmann est égale à l'unité. La température possédera alors les unités d'énergie.

$$T \equiv \rho \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_v, \quad P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s \quad (1.34)$$

représentant respectivement les définitions thermodynamiques de la température et de la pression. La procédure de Gibbs permet alors d'obtenir l'état thermodynamique du système à partir de la connaissance de l'hamiltonien.

La mécanique statistique à la Gibbs permet également de construire des fonctions de distribution associées à des systèmes en équilibre mais non isolés. Considérons par exemple la condition macroscopique où la température (T), plutôt que l'énergie, est constante. L'ensemble de systèmes représentant cette situation idéalisée particulière s'appelle ensemble canonique. Une façon particulièrement révélatrice de représenter cette situation est de considérer que le système étudié est en contact avec un réservoir maintenu à la température T et qui est physiquement beaucoup plus grand que le système. La température du système étudié est alors gardée constante par de faibles fluctuations d'énergie entre le système et le réservoir. L'avantage de cette représentation est que le système global peut être représenté par un ensemble microcanonique. Cela permet de trouver la fonction de densité d'un ensemble canonique en appliquant la même procédure que précédemment, ce qui donne :

$$f_{N(can)}(q,p) = \frac{e^{-\frac{h_N(q,p)}{T}}}{c \int dq \int dp e^{-\frac{h_N(q,p)}{T}}} \quad (1.35)$$

où c est une constante. Tel que déjà mentionné, la mécanique statistique en équilibre fournit des expressions microscopiques des propriétés globales d'un système. Un exemple d'une telle relation particulièrement importante dans le présent contexte, est le théorème de l'équipartition, reliant l'énergie cinétique moyenne des particules à la température du système. Ce théorème peut être obtenu facilement en considérant la valeur moyenne, sur un ensemble canonique, de l'énergie cinétique :

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} \right\rangle_{can} = \frac{\int dq \int dp \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} e^{-\frac{h_N(q,p)}{T}}}{\int dq \int dp e^{-\frac{h_N(q,p)}{T}}}, \quad (1.36)$$

qui devient après calcul :

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} \right\rangle_{can} = \frac{T}{2}. \quad (1.37)$$

Il est clair, par la nature de la dérivation, que cette relation n'est strictement valide que pour un système en équilibre à température constante. Dit autrement, la température telle que définie ci-dessus, appelée parfois température cinétique, est identique à la température mesurée du système, uniquement lorsque celui-ci est en équilibre. La construction d'une relation moléculaire de la température, valide en non équilibre, est l'objectif à long terme du travail entrepris dans ce mémoire. Cet aspect sera discuté au dernier chapitre.

Discutons maintenant du passage entre le niveau des particules et celui de la mécanique des fluides. Il s'avère que ce passage est davantage complexe et moins développé que celui reliant la mécanique à la thermodynamique en équilibre.

Néanmoins, il existe quelques procédures permettant de relier ces niveaux. Considérons les connexions

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \int dq \int dp f_N(q, p, t) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= \int dq \int dp f_N(q, p, t) \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \\ e(\mathbf{r}, t) &= \int dq \int dp f_N(q, p, t) \sum_{i=1}^N h_N \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.38)$$

pouvant être interprétées comme des valeurs moyennes, dans le contexte de Liouville, des variables microscopiques appropriées. Ces connexions peuvent être utilisées afin de dériver des expressions microscopiques associées aux flux apparaissant dans les équations hydrodynamiques.

La dérivation, connue sous le nom de procédure d'Irving-Kirkwood, consiste essentiellement à comparer les dérivées temporelles des dernières équations avec les équations de continuité hydrodynamiques, obtenues à la dernière section. Les flux ainsi obtenus sont exprimés en terme de moyennes d'ensemble et sont compatibles à l'équilibre, avec le cadre théorique à la Gibbs. Une version modifiée [Evans et Morriss, 1990] de la procédure d'Irving-Kirkwood permet d'obtenir des expressions associées aux valeurs instantanées des flux. Pour le tenseur de pression, on obtient

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \left[\sum_{i=1}^n (\mathbf{p}_i(t) - \mathbf{u}(t)) (\mathbf{p}_i(t) - \mathbf{u}(t)) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i) \frac{\partial V}{\partial (\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i)} \right] \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \quad (1.39)$$

qui sera nécessaire par la suite. Notons que cette équation est réversible et ne tient donc pas compte de la dissipation.

Nous avons présenté dans cette section les connexions établissant des liens entre les différents niveaux de description. Ces connexions ont permis d'établir des expressions microscopiques associées à la température, pour un système en équilibre, ainsi qu'au tenseur de pression.

CHAPITRE II

LE FORMALISME GÉNÉRALISÉ DES CROCHETS DE POISSON

Il est bien connu que le formalisme des crochets de Poisson permet d'exprimer les équations d'Hamilton sous une forme remarquablement simple. Ces équations canoniques peuvent décrire aussi bien l'évolution d'un ensemble discret de particules, tel que discuté à la section 1.1, que celle d'un système continu dans une perspective lagrangienne. Cependant, il n'a été reconnu que récemment que le formalisme de Poisson peut être généralisé aux équations dynamiques non canoniques, telles que celles découlant de la description eulérienne de la mécanique des fluides. Cette généralisation permet alors de considérer les différents niveaux de description à l'intérieur d'un même formalisme mathématique, dans un cadre unifié. Dans ce chapitre, nous allons présenter le formalisme généralisé de Poisson et montrer que les équations dynamiques présentées au chapitre précédent peuvent être obtenues de ce formalisme. Ce chapitre sera également l'occasion d'établir la plupart des procédures qui seront utilisées par la suite. D'autre part, mentionnons que le cadre d'analyse présenté ici est non dissipatif. La question de la dissipation dans le présent contexte sera discutée ultérieurement.

2.1 La structure généralisée des crochets de Poisson

La structure des crochets de Poisson est d'abord présentée ici en toute généralité. Considérons la définition

$$\{A, B\}_f = \left\langle \frac{\delta A}{\delta f}, L_f \frac{\delta B}{\delta f} \right\rangle \quad (2.1)$$

qui tient compte du cas où les variables d'état, représentées par f , sont elles-mêmes des fonctions. A et B , comme fonctions de f , sont alors des fonctionnelles et le symbole δ dénote la dérivée de Volterra. L_f est l'opérateur de Poisson associé à l'espace formé des variables d'état f tandis que $\langle \cdot, \cdot \rangle$ dénote le produit scalaire sur cet espace. Si (2.1) respecte les propriétés suivantes d'antisymétrie :

$$\{A, B\} = -\{B, A\}, \quad (2.2)$$

et de linéarité :

$$\begin{aligned} \{c_1 A + c_2 B, C\} &= c_1 \{A, C\} + c_2 \{B, C\} \\ \{A, c_1 B + c_2 C\} &= c_1 \{A, B\} + c_2 \{A, C\}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

où c_1, c_2 sont des constantes, ainsi que l'identité de Jacobi :

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0, \quad (2.4)$$

alors on dira que $\{A, B\}$ est un crochet de Poisson. Les trois conditions précédentes définissent également une algèbre particulière (non associative), appelée algèbre de Lie, à laquelle sont soumis les crochets de Poisson. On donnera au crochet de Poisson du type de (2.1), l'interprétation physique de cinématique sur le niveau considéré.

D'autre part, la dynamique d'un système conservatif (non dissipatif) peut être exprimée sous la forme générale¹:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = L_f \frac{\delta H_f}{\delta f} \quad (2.5)$$

¹ Mentionnons qu'une équation encore plus générale (non hamiltonienne), tenant compte de la dissipation, a également été proposée [Grmela 1986].

où H_f est l'hamiltonien du système, exprimé en terme des variables d'état f et représentant toujours l'énergie totale du système. Cette équation est valide pour tout système hamiltonien qu'il soit canonique ou non, ce qui est déterminé par la nature de l'opérateur de Poisson L_f . Soulignons qu'en l'absence de dissipation, cette équation est cohérente avec la deuxième loi de la thermodynamique si l'opérateur L_f , en plus de respecter les propriétés énumérées ci-dessus, est tel que

$$L_f \frac{\delta S_{tot}}{\delta f} = 0 \quad (2.6)$$

où S_{tot} représente l'entropie totale du système. De plus, lorsque le système est en équilibre, les variables d'état sont alors obtenues comme solution de

$$\frac{\partial f_{eq}}{\partial t} = L_{f_{eq}} \frac{\delta H}{\delta f_{eq}} = 0. \quad (2.7)$$

D'autre part, si l'équation dynamique

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H_f\}_f \quad (2.8)$$

est valide pour toutes les fonctionnelles A , elle impliquera toujours l'équation (2.5). La simplicité de la dynamique lorsqu'elle est exprimée dans le formalisme des crochets de Poisson est alors évidente.

D'un point de vue fonctionnel, les équations dynamiques d'un niveau de description quelconque pourront toujours être obtenues à partir de l'équation généralisée (2.5) en déterminant d'abord le crochet de Poisson associé à ce niveau, ce qui définira l'opérateur de Poisson correspondant, et en spécifiant un hamiltonien approprié. Dans les trois (3) prochaines sections nous allons montrer que les équations dynamiques, présentées au chapitre I, peuvent être obtenues de l'équation généralisée lorsqu'elles n'impliquent pas de dissipation.

2.2 Le formalisme de Poisson et la mécanique classique

Le formalisme hamiltonien des crochets de Poisson a d'abord été introduit comme une notation pratique exprimant les équations canoniques présentées au chapitre I. En effet, en définissant le crochet de Poisson canonique associé à deux fonctions quelconques a, b de (q, p) comme étant :

$$\{a, b\}_{q, p} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial a}{\partial q_{i\alpha}} \frac{\partial b}{\partial p_{i\alpha}} - \frac{\partial b}{\partial q_{i\alpha}} \frac{\partial a}{\partial p_{i\alpha}} \right), \quad (2.9)$$

les équations canoniques d'Hamilton deviennent simplement :

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \{q, h_N\} \\ \frac{dp}{dt} &= \{p, h_N\}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Réécrites dans la notation symplectique [Goldstein 1980] les deux dernières équations deviennent respectivement

$$\{a, b\}_{q, p} = \frac{\partial a}{\partial \eta} \mathbf{J} \frac{\partial b}{\partial \eta} \quad (2.11)$$

et

$$\frac{d\eta}{dt} = \mathbf{J} \frac{\partial h_N}{\partial \eta}. \quad (2.12)$$

L'opérateur matriciel \mathbf{J} , appelé ici opérateur canonique, est :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{I} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité, tandis que

$$\eta = \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Nous constatons immédiatement que le crochet de Poisson canonique ainsi que les équations d'Hamilton sont obtenus directement du formalisme généralisé¹, c.-à-d. des équations 2.1 et 2.5 respectivement, dans le cas particulier où

$$f_{q,p} = \eta \quad \text{et} \quad L_{q,p} = \mathbf{J}. \quad (2.15)$$

2.3 Le formalisme de Poisson et la mécanique statistique

Tel que discuté précédemment, la variable d'état considérée ici est la fonction de distribution non réduite

$$f = f_N, \quad (2.16)$$

dont l'évolution temporelle est décrite par l'équation de Liouville. Afin de présenter le niveau de description de la mécanique statistique dans le formalisme généralisé, introduisons le crochet de Poisson représentant la cinématique dans l'espace des fonctions de distribution :

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{f_N} &= \int dq \int dp f_N \left\{ \frac{\delta A}{\delta f_N}, \frac{\delta B}{\delta f_N} \right\}_{q,p} \\ &= \int dq \int dp \sum_{i=1}^N f_N \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_N} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_N} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_N} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_N} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

¹ Nous réserverons toujours l'usage des minuscules a, b afin de désigner des fonctions de (q, p) et des majuscules A, B pour des fonctionnelles.

et pouvant être interprété comme la valeur moyenne du crochet de Poisson de la mécanique classique. Ce crochet a été formellement introduit [Marsden et Weinstein 1982] dans le contexte du groupe de Lie, ce qui ne sera pas discuté ici. Néanmoins, nous allons présenter une procédure permettant d'obtenir le crochet canonique usuel à partir du dernier crochet c.-à-d. d'effectuer la transformation :

$$\{A, B\}_{f_N} \rightarrow \{a, b\}_{q, p}. \quad (2.18)$$

Considérons d'abord que les fonctionnelles A, B sont des fonctions linéaires de la fonction de distribution, de la forme

$$A = \int dq \int dp f_N a. \quad (2.19)$$

Ensuite, considérons que la fonction de distribution peut être adéquatement discrétisée par une fonction à la Klimontovich :

$$f_N = \delta(q - q(t)) \delta(p - p(t)) \quad (2.20)$$

qui établit une correspondance entre (q, p) en tant que variables de la fonction continue f_N et les variables discrètes indépendantes $(q(t), p(t))$ associées aux particules. Appliquée au crochet (2.17), la procédure permet alors d'obtenir le crochet canonique (2.9) associé aux particules. Cette procédure sera utilisée subséquemment à chaque fois que l'on désirera effectuer une transformation du type de (2.18), pourvu que l'on puisse considérer que les fonctionnelles sont des fonctions linéaires de la fonction de distribution non réduite.

La dynamique associée à f_N est obtenue du formalisme généralisé à partir du crochet (2.17), qui détermine l'opérateur de Poisson par :

$$\{A, B\}_{f_N} = \left\langle \frac{\delta A}{\delta f_N}, L_{f_N} \frac{\delta B}{\delta f_N} \right\rangle, \quad (2.21)$$

et en considérant l'hamiltonien, associé à la fonction de distribution non réduite, comme étant :

$$H_{f_N} = \int dq \int dp f_N h_N(q, p), \quad (2.22)$$

et qui peut être interprété comme la valeur moyenne de l'hamiltonien associé aux particules sur tout l'espace de phase considéré. À l'aide des deux dernières équations, l'équation dynamique généralisée (2.5), appliquée à la variable f_N :

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = L_{f_N} \frac{\delta H_{f_N}}{\delta f_N} \quad (2.23)$$

s'écrit alors :

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial q_{\alpha i}} \left(f_N \frac{\partial h_N}{\partial p_{\alpha i}} \right) + \frac{\partial}{\partial p_{\alpha i}} \left(f_N \frac{\partial h_N}{\partial q_{\alpha i}} \right) \quad (2.24)$$

qui, en utilisant les équations canoniques, est l'équation de Liouville. Notons ici qu'il n'est pas nécessaire, en pratique, d'écrire explicitement l'opérateur L afin de déterminer les équations dynamiques à partir du crochet représentant la cinématique. Il suffira en effet de réécrire le crochet associé au niveau de description considéré sous la forme de (2.21), en intégrant par partie lorsque cela s'avère nécessaire, et d'écrire ensuite directement l'équation dynamique en appliquant l'opérateur de Poisson à l'hamiltonien considéré.

L'équation de Liouville peut donc être perçue comme un cas particulier de l'équation dynamique généralisée (2.5), où l'opérateur est défini explicitement par le crochet (2.17) et par l'hamiltonien (2.22).

Considérons maintenant le fluide du point de vue plus macroscopique de la fonction de distribution associée à une particule. Le crochet de Poisson associé à f_I est obtenu, à partir du crochet (2.17) associé à f_N , en considérant que les fonctionnelles A, B ne dépendent de f_N que

par leur dépendance par rapport à f_I . Ainsi, en substituant δf_N par δf_I dans (2.17) et à l'aide de la définition (1.18) de f_I on obtient [Grmela 1993b] :

$$\{A, B\}_{f_I} = \int dq_1 \int dp_1 f_1 \left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_1} \right) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_1} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_1} \right) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_1} \right) \right). \quad (2.25)$$

Notons que l'équation de Boltzmann sans le terme de collision est obtenue du crochet précédent et de l'hamiltonien H_I , défini par

$$H_I = \int dq \int dp f_1 \frac{p^2}{2}, \quad (2.26)$$

qui ne considère que la partie cinétique de l'énergie et ignore donc toute interaction (même binaire) entre les particules. Mentionnons que le crochet (2.25), représentant la cinématique sur le niveau de f_I , a été obtenu seulement par la restriction du domaine des fonctionnelles et sans approximation quant à la fermeture du système. Par contre, la spécification de l'hamiltonien (2.26) implique que l'équation dynamique obtenue (l'équation de Boltzmann sans collision) ne sera valide que pour un fluide dilué dont nous pouvons négliger les interactions entre les particules, c.-à-d. un fluide parfait.

2.4 Le formalisme de Poisson et la mécanique des fluides

Comme précédemment, les équations dynamiques vont être exprimées dans le formalisme généralisé des crochets de Poisson, en déterminant d'abord le crochet représentant la cinématique sur le niveau considéré et ensuite par la spécification d'un hamiltonien approprié. Le crochet de Poisson non canonique associé à la description eulérienne de la mécanique des fluides a d'abord été postulé [Morrison et Greene 1980] et ensuite obtenu rigoureusement à partir du crochet canonique de la description lagrangienne par le processus dit de réduction [Holm et al. 1985; Abarbanel et al. 1988]. Nous allons montrer ici [Grmela 1993b] que ce crochet peut être obtenu à partir du crochet associé à la fonction de distribution f_I par un processus de projection, qui sera utilisé abondamment par la suite. Ce processus est similaire à celui qui a permis, à la section

précédente, d'obtenir le crochet (2.25) à partir du crochet associé à la fonction de distribution non réduite.

Déterminons d'abord les variables d'état comme étant

$$\tilde{f} = f_{hydro} = (\rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), s(\mathbf{r}, t)). \quad (2.27)$$

Etant donné que l'on considère le fluide sous le point de vue de f_I , introduisons les variables hydrodynamiques -voir les équations (1.32 et 1.38)-comme étant :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \mathbf{p}_1 \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \\ s(\mathbf{r}, t) &= - \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \ln f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.28)$$

et notons que ces définitions peuvent être perçues comme étant la projection :

$$f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \rightarrow (\rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), s(\mathbf{r}, t)). \quad (2.29)$$

Considérons maintenant que les fonctionnelles A, B ne dépendent de f_N que par la dernière projection, ce qui permet d'écrire

$$\frac{\delta}{\delta f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} + \frac{\delta}{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})} \frac{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\delta f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} + \frac{\delta}{\delta s(\mathbf{r})} \frac{\delta s(\mathbf{r})}{\delta f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} \right] \quad (2.30)$$

et qui, en considérant (2.28), devient

$$\frac{\delta}{\delta f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} + p_{1\gamma} \frac{\delta}{\delta u_{1\gamma}(\mathbf{r})} - (\ln f_N + 1) \frac{\delta}{\delta s(\mathbf{r})} \right] \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Le crochet introduit par Morrison et Greene (1980) est alors obtenu de la substitution de la dernière équation dans le crochet (2.25) ainsi que de l'utilisation de (2.28), ce qui donne¹

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{\rho, u, s} = \int d\mathbf{r} & \left[\rho \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta \rho} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta \rho} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \right. \\ & + u_\gamma \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \\ & \left. + s \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta s} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta s} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

La procédure est exacte dans le sens où les simplifications effectuées, obtenues essentiellement en intégrant par partie, n'impliquent aucune approximation. La procédure assure également que le crochet résultant est un crochet de Poisson puisqu'il a été obtenu à partir du crochet de Poisson associé à la mécanique statistique seulement en restreignant le domaine des fonctionnelles. Par ailleurs, on remarque la simplicité et le caractère uniforme de ce crochet. Mentionnons que la procédure exposée ici ne permet pas d'obtenir le crochet hydrodynamique impliquant l'énergie plutôt que l'entropie. Ceci explique le choix de l'entropie comme variable d'état dans le contexte du formalisme des crochets de Poisson associé à l'hydrodynamique.

Les équations d'évolution des variables hydrodynamiques sont obtenues de la même manière que précédemment, c.-à-d. par

$$\frac{\partial f_{hydro}}{\partial t} = L_{f_{hydro}} \frac{\delta H_{f_{hydro}}}{\delta f_{hydro}} \quad (2.33)$$

où l'opérateur est déterminé à l'aide de

$$\{A, B\}_{f_{hydro}} = \left\langle \frac{\delta A}{\delta f_{hydro}}, L_{f_{hydro}} \frac{\delta B}{\delta f_{hydro}} \right\rangle \quad (2.34)$$

¹ Voir l'annexe 1 pour les détails de démonstration.

et par la spécification de l'hamiltonien, qui est défini ici comme étant

$$H_{hydro} \equiv \int d\mathbf{r} \left[\frac{\mathbf{u}^2(\mathbf{r})}{2\rho(\mathbf{r},t)} + \Phi(\rho(\mathbf{r},t), s(\mathbf{r},t)) \right] \quad (2.35)$$

où Φ représente l'énergie associée à la densité de masse et à la densité de l'entropie. On obtient alors les équations suivantes :

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\alpha} \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{u_\alpha u_\alpha}{\rho} \right) - u_\gamma \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{u_\gamma}{\rho} \right) - \rho \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta \Phi}{\delta \rho} \right) - s \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta \Phi}{\delta s} \right) \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial s(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{s u_\alpha}{\rho} \right). \quad (2.38)$$

L'équation (2.37) devient l'équation d'Euler si [Grmela, 1993a] :

$$\frac{\partial p}{\partial r_\alpha} = \rho \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta \Phi}{\delta \rho} \right) + u_\gamma \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{u_\gamma}{\rho} \right) + s \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta \Phi}{\delta s} \right) \quad (2.39)$$

où p est la pression scalaire.

Les équations (2.36, 2.37 et 2.38) sont alors les équations dynamiques, présentées au chapitre précédent.

Dans ce chapitre nous avons donc vu que les différents niveaux de description, décrivant l'évolution d'un système physique en général, peuvent être exprimés à l'intérieur d'un même formalisme mathématique. Ainsi, les équations dynamiques des différents points de vue peuvent être perçues comme étant des réalisations particulières d'une même équation :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = L_f \frac{\delta H_f}{\delta f}. \quad (2.5)$$

La particularité de chaque niveau est représentée par l'opérateur de Poisson (L) correspondant et par la détermination d'un hamiltonien approprié, représentant toujours l'énergie exprimée en terme des variables d'état du niveau considéré. L'opérateur L est lui même déterminé par le crochet de Poisson correspondant. Cette unification, qui est assurément très attirante du point de vue théorique, aura également pour effet de favoriser le couplage des différents niveaux de description qui sera présenté au chapitre IV.

Soulignons en terminant que le processus par lequel on a obtenu le crochet associé à la mécanique des fluides a permis d'effectuer le passage d'un niveau de description à un autre. Rappelons en effet que ce crochet a été obtenu à partir du crochet associé à la mécanique statistique, seulement en considérant une projection de la variable f_I aux variables hydrodynamiques et par la restriction du domaine des fonctionnelles. En particulier, nous n'avons utilisé aucune fermeture. Ce même processus sera utilisé ultérieurement afin de construire formellement le crochet de Poisson associé à plus d'un niveau de description, à partir de celui associé aux niveaux individuels. Les équations dynamiques seront alors obtenues par la méthode qui a été décrite dans ce chapitre.

CHAPITRE III

LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Afin d'être utiles en pratique, les équations dynamiques provenant des différents niveaux de description présentés au chapitre I doivent être solutionnées. Or, les méthodes analytiques, dont le développement représente un domaine important de la physique, sont généralement restreintes à des systèmes et à des situations relativement simples. Afin de résoudre les équations associées à des systèmes complexes et plus réalistes, on a donc recours aux ordinateurs et cela depuis le début de leur développement. On espère ainsi être en mesure d'augmenter le niveau de compréhension de ces systèmes ainsi que de prédire plus efficacement leur comportement. Par contre, le mode de fonctionnement des ordinateurs étant fondamentalement discret, seules les équations de dimensions finies peuvent être directement traitées.

Considérons le niveau de description de la mécanique des fluides. La modélisation étant basée sur la continuité du milieu, les équations dynamiques obtenues sont alors de dimensions infinies et possèdent la structure mathématique d'équations aux dérivées partielles. Le traitement de ce type d'équations par l'ordinateur implique alors nécessairement un processus de discrétisation. Or, un tel processus nécessite des développements mathématiques complexes ainsi que l'utilisation de plusieurs approximations dont la nature n'est que partiellement reliée (au mieux) à la physique du problème considéré. Bien que cette approche soit largement utilisée, il est difficile d'ignorer les conséquences de ce processus artificiel sur les résultats obtenus.

Cette limitation intrinsèque peut être évitée en considérant directement dans la modélisation la nature discrète ou moléculaire de la matière plutôt que la continuité du milieu. Aucun processus de discrétisation n'est alors nécessaire et les équations, de dimensions finies, peuvent être traitées directement par ordinateur sans perte de substance quant à leur signification physique. Par ailleurs, un second avantage de l'approche discrète est qu'elle adresse directement la question centrale de l'origine moléculaire et donc fondamentale, du comportement global observé. Cela est d'autant

plus important et nécessaire lorsque l'on étudie les fluides complexes, par exemple les polymères, dont la structure moléculaire joue un rôle déterminant sur le comportement observé.

Plusieurs versions de ce type d'approche, désigné sous l'appellation générale de simulation moléculaire, ont été développées, notamment les automates cellulaires (dont les gaz sur réseaux sont un cas particulier), la dynamique brownienne ainsi que la dynamique moléculaire. Mentionnons simplement que l'approche des automates cellulaires repose sur une modélisation artificielle du milieu ainsi que sur des règles *ad hoc* de collisions, ce qui détermine l'évolution des particules, tandis que la dynamique brownienne est fondée sur une dynamique stochastique, nécessitant ainsi la considération du concept de force aléatoire représentant les interactions entre les particules¹. Dans ce mémoire nous considérerons exclusivement l'approche de la dynamique moléculaire.

Dans ce chapitre, des considérations d'ordre général sur cette approche sont d'abord discutées. Nous favoriserons les aspects concernant la nature de l'approche et nous n'aborderons que très superficiellement les aspects plus techniques. Nous présenterons ensuite des équations dynamiques associées aux particules qui ont été récemment proposées afin de décrire des systèmes en équilibre mais non isolés, ainsi que des systèmes en non équilibre. Les équations SLLOD, décrivant le comportement dynamique d'un système incompressible et isotherme hors d'équilibre, seront particulièrement importantes par la suite.

3.1 La dynamique moléculaire : considérations générales

La dynamique moléculaire [Allen et Tildesley 1987; Hoover 1991; Haile 1992], en tant que méthode de simulation moléculaire, a pour objectif de déterminer les propriétés statiques et dynamiques d'un système macroscopique, directement à partir du comportement des particules composant ce système. L'approche est fondée sur une modélisation aussi réaliste que possible du milieu considéré ainsi que sur une dynamique de nature déterministe. La nature directe et exacte de l'approche a amené à qualifier les simulations par la dynamique moléculaire de simulations

¹ Notons que l'approche des automates cellulaires, contrairement à celles de la dynamique brownienne et de la dynamique moléculaire, implique la discrétisation non seulement de l'espace mais également du temps.

physiques, plutôt que numériques, ou encore d'expériences sur ordinateur. L'approche connaît actuellement un essor considérable tant au niveau du développement de ses fondements que de son domaine d'utilisation et est maintenant reconnue comme étant une méthode de simulation efficace et puissante, applicable à un nombre toujours croissant de situations physiques.

Le processus menant à la détermination des propriétés macroscopiques à partir du comportement des particules peut être présenté en quatre étapes : i) la modélisation du milieu, ii) la détermination des équations d'évolution associées aux particules, iii) la résolution de ces équations c.-à-d. la simulation et iv) la détermination des propriétés observables. Notons que ce schème s'applique à tous les types de simulation moléculaire, chaque méthode proposant des traitements différents. Discutons du traitement spécifique proposé par l'approche de la dynamique moléculaire pour chacune des étapes identifiées :

- i) Les premières expériences de dynamique moléculaire effectuées par Alder et Wainwright (1957) avaient pour objectif de simuler le comportement d'un fluide constitué de sphères rigides. L'étude des implications d'un tel modèle constituait alors un problème important en théorie cinétique. Les interactions étaient donc décrites en terme d'attraction spontanée et de collision élastique et étaient donc représentées par des potentiels discontinus. Quelques années plus tard, Raman (1964) effectua la première simulation réaliste en utilisant le potentiel d'interaction continu de Lennard-Jones pour la simulation d'un fluide d'argon. Bien que la dynamique moléculaire se prête bien comme banc d'essai aux modèles d'interaction plus ou moins artificiels, une modélisation réaliste du milieu est généralement favorisée. D'autre part, dans le cas des fluides moléculaires on doit également prendre en considération la structure des molécules considérées, ce qui est représenté par un potentiel d'interaction intra-moléculaire. Or, il s'avère que ce type d'interaction est correctement décrit par la mécanique quantique. Cependant, une simulation tenant compte de cette description est en pratique irréaliste, car elle nécessiterait trop de puissance de calcul. L'approche généralement utilisée par la dynamique moléculaire est plutôt de représenter ces interactions par des objets simples tels que des haltères rigides ou flexibles. L'objectif est de simplifier le problème tout en conservant l'essentiel des caractéristiques réelles.

- ii) Une approche purement déterministe est choisie afin de décrire l'évolution temporelle des particules. Tel que discuté à la section 1.1, le mouvement des particules d'un système isolé est correctement décrit par les équations de la mécanique classique. La dynamique moléculaire de base (MD) s'adresse exclusivement à cette classe de système et consiste donc à solutionner les équations de la mécanique classique associées à un nombre fini de n particules. Par contre, un système isolé représente un modèle hautement idéalisé pouvant être appliqué adéquatement en pratique à un très faible nombre de situations. Des efforts considérables ont ainsi été mis de l'avant afin de déterminer des équations décrivant le mouvement des particules d'un système non isolé. La difficulté provient du fait qu'il existe alors des interactions entre le système et son environnement qui influencent nécessairement le comportement des particules. Ces interactions se traitent facilement lorsqu'elles sont de nature gravitationnelle ou électromagnétique car celles-ci agissent alors de la même manière sur toutes les particules en fonction de la distance. Par contre, lorsque les forces externes sont de nature thermodynamique ou hydrodynamique, leur actions sur les particules sont plus complexes et plus difficiles à déterminer. Des termes doivent alors être ajoutés aux équations de la mécanique classique afin de tenir compte de ce type d'interactions. Plusieurs équations ont été proposées afin de décrire le mouvement des particules d'un système en équilibre mais non isolé ainsi que d'un système hors de l'équilibre en présence de forces externes hydrodynamiques. Cet aspect représente, étant donné son importance, un axe privilégié et sera discuté dans les deux prochaines sections. Tel que mentionné dans l'introduction générale, la justification formelle de ce type d'équations représente le thème central du présent mémoire et sera abordée dans les deux prochains chapitres.
- iii) Afin d'obtenir l'évolution de la position et de la vitesse associée à chacune des particules, les équations du mouvement doivent être intégrées ce qui constitue la simulation en tant que telle. L'approche générale, désignée sous le nom de méthode des différences finies, fournit des techniques de résolution pour ce type d'équation. Cette approche est reconnue comme étant fiable et est directement adaptée au traitement par ordinateur étant donné que les équations considérées sont de dimensions finies. Mentionnons qu'une méthode simple et efficace utilisée fréquemment en dynamique moléculaire est l'algorithme de Verlet [Verlet 1967] qui est un algorithme de type Stormer du troisième ordre et qui consiste essentiellement en une combinaison de deux expansions de Taylor. La méthode offre une bonne stabilité et peut être utilisée également pour traiter les fluides moléculaires. D'autre

part, l'état actuel de la technologie des ordinateurs permet de résoudre le mouvement de l'ordre d'un million de particules en interaction pendant une durée de l'ordre de la nanoseconde. Ces limites peuvent cependant être dépassées si on fait appel à une modélisation plus sophistiquée. La simulation exige également la connaissance de l'état initial. Il est évidemment impossible de connaître l'état microscopique effectif, parmi le grand nombre d'états possibles, décrivant une situation macroscopique initiale donnée. Cependant, cette impossibilité n'est pas désastreuse si l'on est surtout intéressé par l'étude du comportement d'un fluide en particulier, et moins sur la prédiction de son évolution d'un état macroscopique donné à un autre. L'usage en dynamique moléculaire est d'initialiser la simulation à partir d'une configuration de type réseau et d'attendre le temps nécessaire pour que les caractéristiques propres au fluide simulé soient efficacement représentées. On peut alors obtenir les différentes propriétés du fluide, tel que le coefficient de viscosité.

- iv) Enfin, pour que le comportement dynamique d'une propriété macroscopique quelconque soit déterminé, celle-ci doit être exprimée uniquement en terme des variables microscopiques associées aux particules. La valeur moyenne, découlant de la moyenne temporelle (1.8) peut alors être obtenue. En ce qui concerne les propriétés mécaniques telles que l'énergie et la pression scalaire, cela s'effectue directement. Par contre, les propriétés thermodynamiques, telles que la température et l'entropie, ne sont pas directement exprimables du point de vue des particules. Tel que discuté précédemment, la mécanique statistique à la Gibbs permet d'établir de telles relations, lorsque le système est en équilibre. Cependant, lorsque l'on considère les fluides hors de l'équilibre la situation est beaucoup moins claire. La dynamique moléculaire, fournissant directement les conséquences macroscopiques des différentes relations proposées, peut ainsi jouer un rôle prépondérant dans le développement d'une mécanique statistique généralisée.

L'approche de la dynamique moléculaire consiste donc à déterminer les propriétés macroscopiques à partir de l'état microscopique exact d'un nombre restreint de particules. L'approche est à la fois simple et directe et aucune hypothèse n'a été nécessaire jusqu'à maintenant. Cependant, le nombre n de particules que l'état actuel de la technologie permet de considérer est très inférieur au nombre typique d'Avogadro. Il est donc essentiel que ce nombre de particules soit suffisant afin de décrire adéquatement le comportement global du système. Ce

dernier point ne peut être formellement justifié et doit donc être considéré comme étant un postulat. En tant que tel il doit être constamment vérifié soit en comparant directement les résultats de simulations avec ceux obtenus en laboratoire, lorsque ceux-ci sont accessibles, ou par vérification interne en analysant la convergence des résultats. L'expérience a montré [Haile 1992] que le postulat est valide dans un très grand nombre de cas.

Enfin, la question intéressante de l'origine du comportement irréversible dans les simulations par ordinateur est sommairement discutée. Tel que mentionné précédemment, les équations dynamiques déterministes possèdent la propriété fondamentale d'être réversibles. La question de l'interprétation de l'irréversibilité macroscopique à partir du comportement réversible microscopique est toujours une question actuelle en physique théorique et suscite parfois de vifs débats¹. Néanmoins, les simulations de dynamique moléculaire, qui consistent à solutionner des équations déterministes et réversibles, ont montré que les solutions obtenues par cette méthode présentent les mêmes caractéristiques d'irréversibilité que celles observées expérimentalement. Par exemple, un système isolé dont les particules sont initialement dans un état hautement improbable de non équilibre, tel que dans une configuration de réseau parfait ou encore confinées dans une région particulière,

¹ Voir par exemple Lebowitz dans *Physics Today* (septembre 1993) où l'auteur expose essentiellement l'argumentation proposée par Boltzmann il y a plus de cent ans et les réactions, parues dans l'édition de novembre 1994 de la même revue, que cet article a suscitées.

atteint très rapidement une situation d'équilibre [Haile 1992]¹. Une interprétation de ce comportement apparemment paradoxal est présentée ci-dessous.

Discutons d'abord des caractéristiques de la trajectoire dans l'espace de phase associée au système dynamique constitué de n particules en interaction. Dans le modèle de la dynamique moléculaire, chaque particule est influencée, via des potentiels d'interaction continus, par toutes les autres particules du système. Cela a pour effet que les positions et les vitesses des particules vont varier rapidement. Ainsi, la complexité des interactions a pour conséquence que la trajectoire observée dans l'espace de phase va être caractérisée par d'importantes fluctuations. Mentionnons ici que l'échantillonnage important de l'espace de phase qui en résulte explique qu'une moyenne temporelle déterministe puisse correspondre à une moyenne d'ensemble probabiliste.

Un autre effet imputable à la complexité des interactions est que les trajectoires engendrées sont instables, dans le sens qu'elles sont sensibles à de faibles perturbations. Ainsi, les trajectoires associées à deux points de phases initialement voisins peuvent diverger rapidement l'une de l'autre. Si le degré de divergence est exponentiel, on dira que le système dynamique possède une instabilité de Lyapunov. Le système contenant n particules en interaction possède en général cette caractéristique [Hoover 1986].

Insistons sur le fait que la trajectoire générée à partir d'un point de phase précis possède une nature déterministe malgré l'effet important des interactions, c.-à-d. que la trajectoire va toujours être la même si on reprend exactement à partir de la même position dans l'espace de phase. Par contre, si la position initiale est légèrement différente, la trajectoire générée va diverger rapidement de la trajectoire originale. L'effet combiné des instabilités et de la considération d'une certaine incertitude, même petite, aura donc pour effet de rendre impossible, après un certain temps, la corrélation entre un état donné et les états précédents, d'où la création d'une certaine irréversibilité. Cependant, l'idée même d'une certaine imprécision est contraire à la nature déterministe et exacte de la mécanique classique, utilisée en dynamique moléculaire. Alors comment peut-on justifier une telle considération? Dans le contexte des simulations, l'incertitude est généralement attribuée au

¹ Le fait que ce comportement est observé même si l'on considère un nombre limité de particules est utilisé par certains auteurs [D.J. Driebe, Physics Today, nov. 94] comme contre argumentation de l'interprétation de Boltzmann qui implique un nombre de degré de liberté élevé.

nombre fini de décimales considérées¹ afin de spécifier un point de phase donné. Ainsi les effets combinés des interactions complexes entre les particules et de la précision limitée considérée dans le calcul, impliqueront un comportement dynamique irréversible. Or, il semble que l'irréversibilité ainsi créée reproduit fidèlement le comportement observé dans la nature [Abraham 1986]. L'approche de la dynamique moléculaire considère donc ce mécanisme afin d'introduire la dissipation dans les résultats obtenus.

3.2 Système en équilibre : l'approche NNMD

Dans cette section, nous présentons le type de modélisation utilisé afin de décrire le mouvement des particules d'un système non isolé mais en équilibre. Tel que discuté auparavant, l'approche MD est restreinte à la simulation des systèmes isolés. Cela représente certes une limitation importante et il s'avère donc essentiel d'étendre l'approche dynamique à l'étude des systèmes en équilibre mais non isolés. Pour ce faire, les équations d'Hamilton doivent être modifiées afin que les trajectoires générées soient contraintes aux hypersurfaces sur lesquelles la température ou la pression, par exemple, sont maintenues constantes. Les valeurs moyennes effectuées le long de ces trajectoires devront alors correspondre aux moyennes d'ensemble appropriées, si on peut appliquer l'hypothèse d'ergodicité. Les modifications elles-mêmes sont réalisées par une modélisation du système étudié. Bien que des efforts considérables aient été consacrés afin de développer des modèles possédant un fondement physique, ces derniers ne peuvent être considérés comme étant exacts. Il n'existe pas en effet de procédure directe et naturelle afin de simuler un système thermodynamique à partir d'une méthode dynamique déterministe. En ce sens, les équations développées possèdent un certain degré d'artificialité. Plusieurs méthodes [Allen et Tildesley 1987] ont été proposées et sont généralement regroupées sous le nom de dynamique moléculaire non newtonienne (NNMD). Nous nous limiterons ici à la présentation de la méthode par extension (*extended system method*) qui est la plus utilisée. De plus, nous favoriserons à titre d'exemple, un système maintenu à température constante.

¹ Evidemment le nombre de décimales considérées doit être suffisamment grand afin d'éviter des effets exagérés et non désirés.

La méthode, dont l'idée générale est dû à Andersen (1980), est basée essentiellement sur la méthodologie adoptée en mécanique statistique à la Gibbs et consiste ainsi à considérer que le système étudié est en contact avec un réservoir possédant les propriétés désirées. L'approche la plus directe consisterait à simuler explicitement les particules du système et du réservoir. Etant donné que le système global peut-être considéré comme étant isolé, la dynamique pourrait alors être correctement décrite par les équations de la mécanique classique. Cette procédure est cependant irréaliste. La puissance de calcul des ordinateurs contraignant déjà à ne considérer qu'une faible proportion des particules composant le système lui-même, il est en effet hors de question de diminuer encore davantage cette proportion en considérant en plus les particules du réservoir, qui par surcroît est beaucoup plus volumineux que le système lui-même.

Afin d'effectuer des simulations basées sur le couplage système-réservoir mais sans le désavantage précédent, Andersen a proposé de représenter le réservoir approprié par une seule variable, ce qui offre l'avantage immédiat de limiter dramatiquement le nombre de degrés de liberté à considérer. Cette variable devra fluctuer afin de garder constante la propriété désirée, via une normalisation sur la position et/ou sur la vitesse des particules, et est donc considérée comme une variable dynamique. Elle est alors incluse dans l'hamiltonien et les nouvelles équations dynamiques sont ainsi générées. Andersen appliqua cette approche à un système à pression constante et démontra que la moyenne temporelle ainsi obtenue est équivalente à la moyenne d'ensemble correspondante.

Il revient à Nosé (1984) d'avoir adapté cette méthode afin de générer des équations dynamiques associées aux particules d'un système à température constante. Le réservoir, ici un réservoir de chaleur à température T , est représenté par la variable d'état s tandis que l'interaction entre le réservoir et les particules du système est assurée via une normalisation de la vitesse, telle que :

$$p'_i = s p_i. \quad (3.1)$$

Le choix de ne normaliser que les vitesses s'explique facilement du fait que la température n'est fonction que de celles-ci si on accepte la définition de la température cinétique, ce qui est justifié ici étant donné l'équilibre du système.

En tant que variable d'état, la variable s doit contribuer à l'énergie du système. La partie cinétique est introduite sous la forme habituelle

$$K_s = \frac{p_s'^2}{2Q} \quad (3.2)$$

où p_s est l'impulsion associée à s , tandis que Q est une constante d'inertie jouant un rôle équivalent à la masse pour la variable s . La température est introduite par l'énergie potentielle associée à s , qui est définie comme étant

$$V_s = gT \ln s \quad (3.3)$$

où g est égal au nombre de degrés de liberté considéré. Notons que ce potentiel a été déterminé par Nosé sur la seule base qu'il assure que la moyenne temporelle obtenue subséquentment corresponde à la moyenne d'ensemble sur l'ensemble canonique. Aucune justification physique rigoureuse de ce potentiel n'a été proposée.

L'hamiltonien du système total peut alors être exprimé par

$$H(q_i, p_i', s, p_s) = \sum_i \frac{p_i'^2}{2s^2} + V(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gT \ln s \quad (3.4)$$

où les deux premiers termes sont associés aux particules du système et exprimés en termes de q et p' . Le dernier hamiltonien génère alors les équations dynamiques suivantes¹ :

¹ Mentionnons qu'une formulation simplifiée de ces équations a été proposée par Hoover (1985).

$$\begin{aligned}
\frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{s^2} \\
\frac{dp'_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial V}{\partial q_i} \\
\frac{ds}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \\
\frac{dp_s}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial s} = -\frac{\sum_i \frac{p'_i}{s^2} - gT}{s}.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Afin de démontrer que la valeur moyenne calculée le long de la trajectoire générée par les équations précédentes est équivalente à la moyenne d'ensemble canonique, il suffit de calculer la fonction de partition associée à l'hamiltonien (3.4), ce qui donne [Nosé 1984] :

$$Z = \frac{1}{g+1} \sqrt{\frac{2\pi Q}{T}} \exp\left(\frac{E}{T}\right) Z_{can} \tag{3.6}$$

où E est l'énergie du système total et Z_{can} , la fonction de partition associée à un ensemble canonique. Etant donné que la dernière fonction de partition ne diffère que d'une constante de la fonction de partition canonique, la moyenne d'une quantité statique et fonction arbitraire de p'_i et q_i sera exactement la même dans les deux cas. De manière tout à fait équivalente, on pourrait également montrer que la fonction de distribution canonique est solution de l'équation de Liouville associée au système étendu (q, p', s, p_s) .

Il est donc possible de construire des équations dynamiques de telle sorte que les valeurs moyennes statiques, calculées à partir de ces équations, soient équivalentes aux moyennes d'ensembles effectuées sur les ensembles thermodynamiques correspondants. Ces équations permettent donc de simuler, par l'approche de la dynamique moléculaire, des systèmes dont la température ou d'autres quantités thermodynamiques -non explorées ici- sont constantes, ce qui ajoute considérablement à l'intérêt de l'approche. Cependant, bien qu'il soit possible que la dynamique décrite par ces équations corresponde avec la dynamique réelle, rien dans la dernière dérivation ne permet de considérer que ce soit effectivement le cas. On devra donc être prudent quant à la validité des propriétés dynamiques obtenues à partir de ces équations.

3.3 Système en non équilibre : l'approche NEMD

Considérons maintenant la question de la simulation des systèmes en non équilibre. La situation de non équilibre qui nous intéresse ici est produite par des gradients de quantités macroscopiques (vitesse d'écoulement, température...), engendrant ainsi un flux dans le matériau. La réaction du fluide à ce flux est alors décrite par les différents coefficients de transport hydrodynamiques. Ces coefficients peuvent être obtenus de la dynamique moléculaire selon deux approches différentes : par l'analyse des fluctuations autour de l'équilibre ou par une modélisation moléculaire explicite du mécanisme de transport. Nous favoriserons comme exemple le cas d'un fluide incompressible et isotherme, soumis à un gradient de vitesse d'écoulement.

La première approche est une utilisation directe des travaux de Green et de Kubo¹ [Kubo 1957] qui ont montré qu'un coefficient de transport linéaire donné peut être calculé à partir des fluctuations instantanées autour de l'équilibre du flux associé à ce coefficient. Par exemple, la viscosité de cisaillement η est exprimée par :

$$\eta = \frac{v}{T} \int_0^{\infty} dt \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle \quad (3.7)$$

où les crochets représentent ici une moyenne d'ensemble canonique et où v représente le volume. La viscosité est ainsi reliée à l'intégrale temporelle de la fonction d'autocorrélation associée au tenseur de pression. Des relations de ce type, appelées relations de Green-Kubo, existent pour tous les coefficients de transport hydrodynamiques [Evans and Morriss 1990]. La solution de la dernière relation est directement obtenue de l'approche MD en équilibre en utilisant les équations dynamiques de Nosé (3.5) et l'équation d'Irving-Kirkwood (1.39) pour le tenseur de pression. Ainsi, les coefficients de transport linéaires peuvent être directement obtenus par la méthode de la dynamique moléculaire à partir de l'approche stochastique, basée sur l'analyse des fluctuations

¹ Ces travaux sont basés essentiellement sur la considération de l'équation généralisée de Langevin, décrivant le mouvement brownien des particules dans un système en équilibre, ainsi que sur l'hypothèse d'Onsager stipulant que les fluctuations autour de l'équilibre sont gouvernées par les mêmes processus que ceux impliqués lors de la relaxation vers l'équilibre.

autour de l'équilibre. Cependant cette approche nécessite une grande puissance de calcul et les résultats obtenus sont caractérisés par un faible rapport signal sur bruit et dépendent fortement de la taille du système simulé. De plus, les relations Green-Kubo ne sont valides que près de l'équilibre, ce qui limite l'obtention des coefficients dans le régime linéaire. D'autre part, cette approche nous apprend très peu des mécanismes au niveau moléculaire reliés aux phénomènes de transport.

Afin d'améliorer la qualité des résultats obtenus ainsi que l'étendue du domaine de validité, une deuxième approche a été proposée et consiste à simuler explicitement le mouvement des particules soumises à la force externe, responsable de l'état de non équilibre du système. Plusieurs méthodes [Ciccotti et al. 1987] ont été développées et sont généralement regroupées sous le nom de la dynamique moléculaire en non équilibre (NEMD)¹. La question centrale ici est comment simuler l'action des gradients macroscopiques, comme par exemple un gradient de vitesse engendrant un cisaillement, sur les particules individuelles.

Dans le cas du cisaillement, une méthode directe proposée par Lees et Edwards (1972) consiste à imposer des vitesses d'écoulement différentes aux parois opposées d'une cellule de simulation². Les particules situées près des parois ont alors initialement une vitesse moyenne différente que celles situées plus près du centre et le cisaillement est explicitement simulé par l'effet des interactions qui en résulte. Cette méthode possède l'avantage d'imiter le mécanisme réel par lequel le cisaillement est effectivement créé, c.-à-d. par des changements aux conditions aux frontières et n'est pas limité aux situations près de l'équilibre. Cependant, il s'avère que le temps nécessaire afin que l'effet de cisaillement soit effectivement communiqué aux particules situées près du centre est relativement élevé, de telle sorte que seul un écoulement indépendant du temps est possible en

¹ La discussion qui suit a uniquement comme objectif de présenter le contexte général dans lequel les équations SLLOD ont été proposées et ne représente pas un exposé complet sur les méthodes NEMD.

² On peut considérer plusieurs de ces cellules afin de reproduire un gradient de vitesse réaliste. Notons également que cette méthode est compatible avec les conditions aux frontières périodiques, utilisées fréquemment en dynamique moléculaire afin de minimiser l'effet du rapport élevé et non réaliste de la surface sur le volume d'une cellule de simulation.

pratique. De plus, il est parfois nécessaire d'imposer un très grand gradient de vitesse ce qui entraîne une augmentation artificielle de la température¹ du système.

Afin de palier à ces inconvénients il a été proposé [Hoover et al. 1980] que l'interaction entre l'écoulement du fluide et les particules soit modélisée par une perturbation de nature mécanique du type

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \mathbf{p}_i + \mathbf{C}_i \mathbf{F}_e(t) \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i - \mathbf{D}_i \mathbf{F}_e(t)\end{aligned}\tag{3.8}$$

où les coefficients \mathbf{C} et \mathbf{D} décrivent l'interaction entre la force externe \mathbf{F}_e et chacune des particules du système. La méthode est dite synthétique étant donné que le mécanisme de transport hydrodynamique réel n'est pas de nature mécanique. Si la force externe peut raisonnablement, dans le cas d'un fluide soumis uniquement à un écoulement, être associée au gradient de vitesse, il n'existe cependant pas d'arguments physiques rigoureux afin de déterminer les coefficients \mathbf{C} et \mathbf{D} . Evans et Morriss (1984) ainsi que Ladd (1984) ont proposé de manière *ad hoc* les équations suivantes, appelées équations SLLOD :

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \mathbf{p}_i + \mathbf{q}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i - \mathbf{p}_i \cdot \nabla \mathbf{u}.\end{aligned}\tag{3.9}$$

Le choix de ces équations s'appuie sur le fait que la perturbation ainsi produite est compatible avec le formalisme de Green-Kubo et avec la perturbation de Lees-Edwards lorsque respectivement le gradient de vitesse est faible et stationnaire. Mentionnons que les dernières équations possèdent la caractéristique importante de ne pas être dérivables à partir d'un hamiltonien¹. Également, ces

¹ Cet effet peut cependant être amoindri dans les simulations en imposant un thermostat du type Nosé, présenté à la section précédente.

¹ Contrairement aux équations DOLLS qui sont intimement reliées aux équations SLLOD mais qui sont considérées comme étant moins générales. En fait les équations SLLOD proviennent, comme leur

équations sont réversibles et la dissipation est considérée de la manière discutée précédemment. Les équations SLLOD sont considérées comme étant valides en général, c.-à-d. en régime linéaire et non linéaire, et simulent avec succès le cisaillement dans un fluide quelconque [Allen et Tildesley 1987].

L'approche de la dynamique moléculaire offre donc une alternative à la modélisation basée sur la continuité des milieux, permettant ainsi d'éviter la formulation par les équations aux dérivées partielles qui ne sont pas directement traitables par ordinateur. Cette approche permet également une interprétation directe sur l'origine moléculaire du comportement macroscopique observé. Cependant, afin de permettre la simulation des systèmes non isolés, les équations dynamiques de la mécanique classique doivent être modifiées. Ces modifications sont obtenues par une modélisation de l'interaction entre les paramètres macroscopiques impliqués et les particules du système. Comme nous l'avons vu, la modélisation est telle que les nouvelles équations soient cohérentes avec les caractéristiques macroscopiques désirées. Par exemple, le choix du potentiel associé à la variable s dans l'établissement des équations de Nosé est déterminé de telle sorte que la moyenne effectuée sur la trajectoire corresponde à la moyenne d'ensemble canonique. Également, dans le cas d'un fluide soumis à un écoulement, l'utilisation d'une perturbation mécanique ainsi que le choix des coefficients d'interactions C et D ont pour seules justifications qu'ils impliquent que les équations SLLOD ainsi obtenues soient compatibles avec la théorie de Green-Kubo et le formalisme de Lees-Edwards lorsque le gradient de vitesse est faible et stationnaire, respectivement.

On constate donc que la modélisation utilisée traditionnellement en dynamique moléculaire n'est justifiée qu'indirectement, par ses conséquences, et ne peut être considérée comme étant issue d'une dérivation directe et formelle. Une telle dérivation aurait un impact important sur la justification de la description des systèmes macroscopiques à partir des particules le constituant.

nom l'indique, d'une permutation des équations DOLLS mais sans que cette permutation ne soit basée sur une argumentation rigoureuse.

CHAPITRE IV

FLUIDE SOUMIS À UN ÉCOULEMENT

L'approche de la dynamique moléculaire en non équilibre (NEMD) a été présentée au chapitre précédent. Dans le cas d'un fluide incompressible et isotherme, les équations SLLOD décrivent le comportement des particules sous l'influence d'un écoulement hydrodynamique. Comme nous l'avons vu, on ne peut cependant considérer que ces équations proviennent d'une dérivation formelle. Afin d'établir une telle dérivation, le problème de l'interaction entre les quantités observables macroscopiquement et les particules individuelles doit être adressé formellement. La difficulté provient du fait que l'hydrodynamique a été développée en ignorant totalement la présence des particules constituant le fluide, tandis que le cadre théorique de la mécanique classique ne permet pas de considérer directement les influences d'origine thermodynamique ou hydrodynamique. Pourtant l'effet est tout à fait réel, c.-à-d. qu'un écoulement ou encore un gradient de température influence nécessairement un fluide qui, fondamentalement, est constitué de particules. La difficulté inhérente d'harmoniser les points de vue macroscopique et microscopique origine donc de la nature de la modélisation considérée et n'est certes pas naturelle. On peut se demander alors s'il ne serait pas avantageux d'introduire de nouveaux niveaux de description, combinant les niveaux séparés utilisés traditionnellement en physique.

Grmela (1993b,c) a récemment proposé une méthode formelle que l'on appellera ici la méthode par couplage et qui consiste à considérer une telle combinaison des niveaux de description. Le couplage est réalisé à l'intérieur du formalisme généralisé des crochets de Poisson, présenté au chapitre II, et qui offre l'avantage important d'exprimer les différents niveaux de description indépendants sous une même structure mathématique. Grmela a appliqué cette méthode à un fluide incompressible et isotherme soumis à un écoulement et a réalisé que les équations SLLOD apparaissent de façon naturelle si l'on considère un couplage entre l'hydrodynamique et la mécanique classique. De plus, les résultats obtenus sont cohérents avec certains résultats provenant de la mécanique statistique en non équilibre sans qu'ils n'aient été considérés

explicitement. Dans ce chapitre, nous présentons cette approche. Le niveau de description de la mécanique statistique va servir en quelque sorte d'intermédiaire puisque nous allons d'abord considérer le couplage entre l'hydrodynamique et celui de la mécanique statistique et effectuer ensuite le passage de ce dernier niveau à celui associé directement aux particules. Tel que discuté auparavant, ce rôle d'intermédiaire entre les points de vue macroscopique et microscopique est tout à fait compatible avec la nature même de l'approche de la mécanique statistique.

4.1 Définition des variables d'état

Le système physique considéré dans ce chapitre est un fluide incompressible et isotherme soumis à un écoulement donné et connu. Nous allons d'abord discuter du choix des variables d'état que nous allons considérer afin de décrire ce système, ainsi que du crochet de Poisson représentant la cinématique sur l'espace ainsi formé.

Afin de décrire le comportement observé expérimentalement et être en mesure de considérer les différentes conditions macroscopiques (gradient de vitesse) auxquelles le fluide peut être soumis en pratique, nous choisissons d'abord le niveau phénoménologique de la mécanique des fluides. Etant donné qu'ici la densité et l'entropie sont des constantes du mouvement, seule la considération de la variable de la vitesse d'écoulement est nécessaire afin de décrire le comportement dynamique du système. Le crochet de Poisson associé au niveau de la mécanique des fluides se limite donc au deuxième terme du crochet complet (2.32), c.-à-d. :

$$\{A, B\}_u = \int d\mathbf{r} u_\gamma \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right). \quad (4.1)$$

Nous désirons également considérer le fluide d'un point de vue microscopique. Pour ce faire, nous choisissons en premier lieu le niveau de description indépendant de la mécanique statistique. Ainsi l'état du système sera également décrit par la fonction de distribution associée aux particules du système étudié. Tel que présenté précédemment, le crochet de Poisson (2.17) associé à cette dernière fonction est

$$\{A, B\}_{f_n} = \int d1 \dots \int dn \sum_{i=1}^n f_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \right) \quad (4.2)$$

où on a considéré le nombre n de particules impliquées dans la simulation¹.

Ainsi le système incompressible et isotherme est décrit ici par les variables d'état

$$(\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), f_n(q, p, t)). \quad (4.3)$$

Notons que bien que nous ayons choisi de décrire le système à la fois du point de vue de la mécanique des fluides et de celui de la mécanique statistique, aucune considération concernant le couplage ou l'interaction de ces niveaux n'a encore été introduite. Le fluide est donc étudié ici simultanément par deux niveaux de description distincts et séparés. Le crochet associé au fluide ainsi perçu est donc la somme des deux crochets précédents :

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{u, f_n} &\equiv \{A, B\}_u + \{A, B\}_{f_n} \\ &= \int d\mathbf{r} u_\gamma \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \\ &\quad + \int d1 \dots \int dn \sum_{i=1}^n f_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Ce crochet impliquera, comme nous l'avons montré au chapitre II, l'équation dynamique d'Euler ainsi que celle de Liouville (avec $N=n$), à la condition de considérer l'hamiltonien représentant l'énergie sur les deux niveaux de description considérés ici.

¹ Lorsque n particules sont impliquées il sera sous-entendu que $q=(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ et $p=(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n)$.

4.2 Détermination du crochet couplé

Afin de coupler les niveaux séparés de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique, introduisons les nouvelles variables suivantes¹ :

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(\mathbf{r}) &= \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{l} \cdots \int dn f_n(1, \dots, n) \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \\ g_n(1, \dots, n) &= f_n(1, \dots, n). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Ainsi, une nouvelle vitesse \mathbf{U} est définie comme étant la somme de la vitesse, telle qu'elle est perçue du point de vue de l'hydrodynamique, et de celle définie en terme de la fonction de distribution par la connexion (1.38b). Cette nouvelle variable est interprétée comme étant la vitesse globale et observable du fluide mais qui tient également compte de la structure microscopique du fluide, telle qu'elle est considérée par la mécanique statistique. Autrement dit, on attribue à \mathbf{U} une sensibilité sur une large plage de dimensions temporelles et spatiales, contrairement au champ purement hydrodynamique qui ignore complètement les dimensions d'ordre moléculaire. Étant donné sa nature, la variable \mathbf{U} pourra être considérée soit comme une fonction de \mathbf{r} ou encore de \mathbf{q}_i . D'autre part, la définition de la fonction de distribution reste tant qu'à elle inchangée et est représentative exclusivement de la structure microscopique du fluide.

Obtenons maintenant le crochet représentant la cinématique sur l'espace couplé, formé par les éléments (\mathbf{U}, g_n) . Nous utiliserons la procédure de projection qui a précédemment permis de dériver le crochet associé à l'hydrodynamique. Ainsi, en considérant la projection

$$(\mathbf{u}, f_n) \rightarrow (\mathbf{U}, g_n) \quad (4.6)$$

définie par (4.5) et en se limitant aux fonctionnelles qui dépendent de \mathbf{u} et de f_n , seulement par la dernière projection, on peut écrire que :

¹ La définition de la variable \mathbf{U} proposée ici est différente de celle proposée originalement [Grmela 1993b] et qui impliquait la fonction de distribution f_I plutôt que f_n . La présente définition a l'avantage d'être plus générale.

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta \mathbf{U}(\mathbf{r})} \\
\frac{\delta}{\delta f_n} &= \frac{\delta}{\delta g_n} + \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \frac{\delta}{\delta \mathbf{U}(\mathbf{r})}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

En substituant les dernières équations dans le crochet non couplé (4.4) et en utilisant (4.5), on obtient alors¹ :

$$\begin{aligned}
\{A, B\}_{\mathbf{u} \oplus f_n} &= \{A, B\}_{U, g_n} + \int d1 \cdots \int dn \sum_{i=1}^n g_n \\
&\left[\left(p_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_n} \right) - p_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_n} \right) \right) \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_n} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_n} \right) \frac{\delta A}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \right].
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Le premier crochet de la partie de droite est le crochet non couplé (4.4) avec $\mathbf{u}=\mathbf{U}$ et $f_n=g_n$ tandis que les autres termes sont une conséquence directe du couplage. Comme précédemment, aucune approximation n'est utilisée dans ce calcul et le résultat peut être considéré comme étant exact. Le crochet au complet est clairement un crochet de Poisson puisqu'il a été obtenu à partir du crochet de Poisson (4.4), seulement par la restriction du domaine des fonctionnelles. Ce crochet représente donc la cinématique associée à l'espace maintenant couplé de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique pour un fluide incompressible et isotherme.

¹ Les détails de démonstration sont présentés à l'annexe A.2

4.3 Particularisation du crochet couplé

Afin de traiter l'influence de l'écoulement global sur les particules, on doit exprimer le crochet précédent en terme des variables indépendantes (q,p) , plutôt que de la fonction de distribution qui leur est associée. Cela s'effectue aisément ici, en considérant la transformation

$$\{A,B\}_{\mathbf{u} \oplus f_n} \rightarrow \{A,B\}_{\mathbf{u} \oplus (q,p)}, \quad (4.9)$$

exactement de la même manière qui nous a précédemment permis d'obtenir le crochet canonique associé aux particules à partir du crochet associé à la mécanique statistique (*voir* section 2.3). Cela donne alors¹

$$\begin{aligned} \{A,B\}_{\mathbf{u} \oplus q,p} = & \{A,B\}_{\mathbf{u}} + \{a,b\}_{q,p} + \sum_{i=1}^n \\ & \left[\left(p_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial b}{\partial p_{i\alpha}} - p_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial a}{\partial p_{i\alpha}} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial a}{\partial q_{i\alpha}} \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial b}{\partial q_{i\alpha}} \frac{\delta A}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Rappelons que la condition essentielle pour que cette procédure soit applicable est que les fonctionnelles puissent être considérées comme des fonctions linéaires de g_n , ce qui est le cas ici étant donné qu'elles dépendent uniquement de \mathbf{U} , une fonction linéaire de g_n , ainsi que de la fonction g_n elle-même. Le dernier crochet de Poisson représente donc la cinématique sur l'espace couplé de l'hydrodynamique et du niveau purement microscopique des particules. Il est ainsi représentatif à la fois de la continuité macroscopique du milieu et de la non continuité au niveau moléculaire.

¹ Notons que lorsqu'un écoulement est présent, la vitesse des particules est mesurée par rapport à cet écoulement.

4.4 Les équations dynamiques couplées

Nous allons maintenant obtenir les équations dynamiques associées aux variables d'état (\mathbf{U}, q, p) . La procédure utilisée sera la même qui nous a précédemment permis d'obtenir les équations dynamiques des différents niveaux de description indépendants, à partir des crochets représentant la cinématique sur ces niveaux. Rappelons que dans le formalisme de Poisson, la dynamique (sans dissipation) est décrite par :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = L_f \frac{\delta H_f}{\delta f}. \quad (2.5)$$

Dans le cas présent,

$$\tilde{f}_{u \oplus q, p} = (\mathbf{U}, q, p) \quad (4.11)$$

tandis que l'opérateur est déterminé par :

$$\{A, B\}_{u \oplus q, p} = \left\langle \frac{\delta A}{\delta \tilde{f}_{u \oplus q, p}}, L_{\tilde{f}_{u \oplus q, p}} \frac{\delta B}{\delta f} \right\rangle. \quad (4.12)$$

L'hamiltonien H , représentant l'énergie totale du système, sera considéré comme étant:

$$H(\mathbf{U}, q, p) = \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{U}^2(\mathbf{r})}{2} + \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + V_{pot}(q). \quad (4.13)$$

Ce choix est motivé par le fait que l'on considère le fluide à la fois sous les points de vue de l'hydrodynamique et sous celui des particules et que par conséquent, l'énergie totale du système ainsi perçu est la somme des énergies associées à chacun de ces deux niveaux. Dans ces conditions, l'équation (2.5) devient alors [Germela 1993b] :

$$\frac{\partial U_\alpha}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\gamma} (U_\alpha U_\gamma) - U_\alpha \frac{\partial U_\gamma}{\partial \mathbf{r}_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\gamma} \left(\sum_{i=1}^n p_{i\alpha} p_{i\gamma} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (q_{j\alpha} - q_{i\alpha}) \frac{\partial V_{pot}}{\partial (q_{j\gamma} - q_{i\gamma})} \right) \quad (4.14)$$

$$\frac{dq_{i\alpha}}{dt} = p_{i\alpha} + U_{\alpha}(\mathbf{q}_i) \quad (4.15)$$

$$\frac{dp_{i\alpha}}{dt} = F_i - p_{i\gamma} \frac{\partial U_{\gamma}(\mathbf{q}_i)}{\partial q_{i\alpha}}. \quad (4.16)$$

Nous remarquons que les deux dernières équations sont les équations SLLOD, si on peut considérer que

$$q_{i\alpha} \frac{\partial U_{\gamma}(\mathbf{q}_i)}{\partial q_{i\alpha}} = U_{\gamma}(\mathbf{q}_i), \quad (4.17)$$

c.-à-d. que le fluide est uniforme. Elles sont représentées par des équations différentielles ordinaires si les conditions de l'écoulement (\mathbf{U} et son gradient) sont connues. D'autre part, les deux premiers termes de l'équation d'évolution de \mathbf{U} représentent, en utilisant les mêmes arguments qu'à la section 2, l'équation d'Euler associée à \mathbf{U} . Ceci est sans surprise et est une conséquence de la considération du niveau de l'hydrodynamique. Par contre, on remarque que l'équation au complet est l'équation de continuité impliquant le tenseur de pression exprimé sous sa forme microscopique, telle qu'établie par la procédure d'Irving-Kirkwood. Ceci est considéré comme étant une indication sérieuse quant à la validité du couplage tel qu'il a été réalisé ici.

Ainsi les équations SLLOD ont été dérivées formellement en considérant le couplage entre le niveau de description de l'hydrodynamique et de celui associé aux particules d'un fluide incompressible et isotherme. Les équations (4.14, 4.15 et 4.16) forment un système hamiltonien mais non pas les équations SLLOD prises séparément. Par ailleurs, la méthode établit une procédure générale, permettant de dériver des équations décrivant le mouvement des particules d'un système soumis à des conditions macroscopiques diverses. Dans la prochaine section, nous utiliserons cette procédure afin de traiter le comportement des particules d'un fluide incompressible et sans écoulement soumis à un gradient de température.

CHAPITRE V

FLUIDE SOUMIS À DES CONTRAINTES DE TEMPÉRATURE

Ce chapitre est consacré à l'analyse d'un système soumis à des contraintes macroscopiques de température. L'approche utilisée sera la méthode par couplage qui a été présentée et appliquée à un fluide sous écoulement au dernier chapitre. La plupart des résultats obtenus dans ce chapitre sont originaux.

La première motivation d'une telle analyse est de dériver formellement les équations dynamiques associées aux particules, permettant la simulation d'un fluide soumis à un gradient de température. Nous espérons que ces équations pourront être dérivées par la méthode par couplage, de la même manière que les équations SLLOD ont été obtenues précédemment dans le cas d'un fluide avec écoulement. De telles équations n'ont pas été dérivées dans le contexte usuel de l'approche NEMD. Mentionnons que des équations permettant la simulation du coefficient de conductivité thermique ont été proposées [Evans 1982] mais que celles-ci ne contiennent pas explicitement un gradient de température¹.

La seconde motivation est de traiter la question fondamentale de la définition microscopique de la température, valide en général. Tel que discuté à la section 1.4, la température cinétique est identique à la température thermodynamique (observable) lorsque le système est en équilibre. Cette définition peut également être considérée comme étant valide si l'hypothèse de l'équilibre local peut être adéquatement appliquée [Nettleton 1993] c.-à-d. très près de l'équilibre. Cependant, la question de la définition de la température lorsque le système est loin de l'équilibre ne fait pas l'unanimité [Jou et Casas-Vazquez 1994] et peut certainement être considérée comme étant une

¹ On pourrait également adopter une méthode naturelle et imposer des valeurs différentes de température, à l'aide par exemple des équations de Nosé, et ainsi créer un gradient de température. Cependant, et pour les mêmes raisons que celles exprimées à la section 5.3 (approche de Lees-Edwards), ce type d'approche n'est pas utilisé en pratique.

question classique en physique théorique. La méthode par couplage, reliant formellement les points de vue macroscopique et microscopique, a le potentiel de suggérer des réponses à cette question difficile. En fait, nous souhaitons qu'une définition microscopique de la température apparaisse de la même manière que l'expression microscopique du tenseur de pression a été obtenue au chapitre précédent.

Afin de traiter ces questions par la méthode de couplage, deux grandes étapes peuvent être identifiées :

- i) La détermination du crochet de Poisson représentant la cinématique sur l'espace couplé de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique, c.-à-d. l'équivalent du crochet (4.8). Cela permettrait d'obtenir des équations d'évolution originales (couplées), associées aux variables d'état considérées sur ces niveaux¹.
- ii) L'expression du dernier crochet en terme des variables indépendantes associées aux particules plutôt qu'à leur fonction de distribution, c.-à-d. l'analogue du crochet (4.10). Cela permettrait alors d'obtenir des équations dynamiques couplées impliquant uniquement les champs macroscopiques considérés et les variables associées aux particules et ainsi répondre aux questions soulevées ci-dessous. Or, la procédure précédemment utilisée n'est pas applicable ici, pour des raisons que nous exposerons plus loin.

L'objectif spécifique du présent travail est de réaliser la première étape. Cette réalisation devra cependant être faite de manière à favoriser le passage éventuel aux particules (étape ii). Afin de permettre un maximum de clarté, le présent chapitre est organisé de la même manière que le chapitre précédent.

¹ Ce type d'équation n'a pas été dérivé au chapitre précédent.

5.1 Définition des variables d'état

Afin d'étudier spécifiquement la question de la température, le système considéré est un fluide incompressible, au repos (sans écoulement) et soumis à des contraintes de température. Nous allons d'abord discuter du choix des variables considérées afin de décrire ce système, ainsi que du crochet associé aux niveaux séparés. Ce choix a été proposé par Grmela (1993c).

Pour les mêmes raisons qu'auparavant, le point de vue de l'hydrodynamique est d'abord considéré. Parmi les variables définies jusqu'à maintenant sur ce niveau, seule la densité de l'entropie qui est étroitement liée à la température est pertinente afin d'analyser le comportement dynamique du système étudié. L'examen du crochet complet (2.32) de l'hydrodynamique nous apprend alors que le terme impliquant l'entropie devient nul en l'absence de l'écoulement du fluide. Cela signifie simplement que la partie convective de l'entropie, due à l'écoulement, est inexistante ici. Cependant, l'entropie peut également être transportée par un flux interne, créé par un gradient de température. Ce flux interne, appelé flux d'entropie, peut être perçu comme une notion apparentée mais plus générale à celle du flux de chaleur qui est relié à l'énergie. Nous allons considérer ici que le flux d'entropie joue, à l'égard de l'entropie, le même rôle que celui de la vitesse d'écoulement. Étant donné que le flux d'entropie est alors une variable absolument nécessaire afin de décrire l'état du système, on doit donc le considérer comme variable d'état¹. D'autre part, la densité du flux d'entropie est ici le champ hydrodynamique influençant le mouvement des particules. Il jouera ainsi, à l'égard des particules, le même rôle que celui de la vitesse d'écoulement dans les équations SLLOD. Les différents mécanismes que l'on vient de décrire peuvent être tenus en compte en remplaçant la vitesse d'écoulement par le flux d'entropie dans le crochet hydrodynamique. Ainsi, le crochet associé au niveau de l'hydrodynamique dans la présente situation, devient

¹ Notons que la considération du flux d'entropie comme variable d'état est également proposée dans l'approche de la thermodynamique irréversible étendue [Jou et al. 1993].

$$\{A, B\}_{s,j} = \int d\Gamma \left[j_\gamma \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta j_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta j_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta j_\gamma} \right) \frac{\delta A}{\delta j_\alpha} \right) \right. \\ \left. + s \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta s} \right) \frac{\delta B}{\delta j_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta s} \right) \frac{\delta A}{\delta j_\alpha} \right) \right]. \quad (5.1)$$

Nous désirons également considérer le fluide d'un point de vue microscopique. Comme auparavant, à ce stade-ci, cela est réalisé en adoptant comme variable d'état la fonction de distribution associée aux n particules impliquées dans les simulations. Tel que mentionné en introduction du présent chapitre, le passage aux variables purement microscopiques ne se fera pas directement ici. Cela est dû au fait que l'entropie, contrairement à la vitesse d'écoulement, n'est pas une fonction linéaire de la fonction de distribution. Par conséquent, la procédure utilisée précédemment (2.18) ne peut plus être appliquée. Néanmoins, afin de faciliter le passage éventuel aux variables associées aux particules nous allons considérer la définition suivante de l'entropie :

$$s = -f_n \ln F_n \quad (5.2)$$

où F_n est introduite afin de représenter la partie non linéaire de l'entropie. Le passage de f_n aux particules s'effectuera alors de la même manière qu'auparavant, tandis que la particularisation de F_n devra être éventuellement déterminée et n'est pas considérée dans ce mémoire. Par ailleurs, le crochet représentant la cinématique associée à la mécanique statistique doit également inclure la nouvelle variable d'état F_n . Il a été suggéré [Gmela 1993c] que l'introduction s'effectue de telle sorte que F_n soit advecté par f_n , dans le sens où :

$$\begin{aligned}
\{A, B\}_{f_n, F_n} = & \int d1 \cdots \int dn \sum_{i=1}^n \left[f_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \right) \right. \\
& + F_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta F_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta F_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \right) \\
& \left. + F_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta F_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_n} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta F_n} \right) \right) \right] \quad (5.3)
\end{aligned}$$

Le crochet associé au fluide tel que perçu sous les points de vue séparés de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique est alors

$$\{A, B\}_{s, j, f_n, F_n} = \{A, B\}_{s, j} + \{A, B\}_{f_n, F_n} \quad (5.4)$$

et représente la cinématique sur l'espace non couplé, constitué des éléments (s, j, f_n, F_n) .

5.2 Détermination du crochet couplé

Le couplage est réalisé comme auparavant, en introduisant de nouvelles variables combinant explicitement les points de vue de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique. Ainsi on aura :

$$\begin{aligned}
S(\mathbf{r}) = & s(\mathbf{r}) - \int d1 \cdots \int dn f_n \ln F_n \sum_{i=1}^n \delta(q_i - \mathbf{r}) \\
\mathbf{J}(\mathbf{r}) = & \mathbf{j}(\mathbf{r}) - \int d1 \cdots \int dn f_n \ln F_n \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \delta(q_i - \mathbf{r}) \\
g_n(1, \cdots, n) = & f_n(1, \cdots, n) \\
G_n(1, \cdots, n) = & F_n(1, \cdots, n)
\end{aligned} \quad (5.5)$$

où le deuxième terme de la partie de droite de S et de \mathbf{J} représente leur définition exprimée en terme des fonctions de distribution f_n et F_n .

D'autre part, le cadre d'analyse qui nous a permis d'obtenir le crochet (5.4) est non dissipatif. L'entropie totale

$$S_{tot} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{S(\mathbf{r})}{\rho} \right) \quad (5.6)$$

doit donc être conservée tout au long du mouvement. Ceci peut être vérifié explicitement en calculant que

$$\frac{dS_{tot}}{dt} = \{S_{tot}, A\}_{s, \mathbf{j}, f_n, F_n} = 0, \quad \forall A \quad (5.7)$$

c.-à-d. que l'entropie totale est une fonction Casimir du crochet (5.4). Ainsi, le crochet (5.4) ainsi que la définition (5.5) de l'entropie sont cohérents avec la deuxième loi de la thermodynamique¹. Cela justifie, en ce sens, le choix des variables considérées jusqu'à présent et plus particulièrement l'introduction de la fonction de distribution F_n .

Dérivons maintenant le crochet associé à l'espace couplé défini par (5.5). Cela s'effectue de la même manière que précédemment, c.-à-d. en considérant la projection

$$(s, \mathbf{j}, f_n, F_n) \rightarrow (S, \mathbf{J}, g_n, G_n) \quad (5.8)$$

et en se limitant aux fonctionnelles qui ne dépendent de $(s, \mathbf{j}, f_n, G_n)$ que par la dernière projection. L'examen de (5.5) nous permet alors d'écrire

¹ Il a été vérifié que l'entropie totale n'est pas une fonction Casimir si on considère un signe négatif dans les termes impliquant G_n , dans le crochet (5.4).

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta s(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta S(\mathbf{r})} \\
\frac{\delta}{\delta \mathbf{j}(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta \mathbf{J}(\mathbf{r})} \\
\frac{\delta}{\delta f_n} &= \frac{\delta}{\delta g_n} - \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \ln G_n \frac{\delta}{\delta S(\mathbf{q}_i)} - \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \ln G_n \frac{\delta}{\delta \mathbf{J}(\mathbf{q}_i)} \\
\frac{\delta}{\delta F_n} &= \frac{\delta}{\delta G_n} - \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \frac{g_n}{G_n} \frac{\delta}{\delta S(\mathbf{q}_i)} - \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{r}) \frac{g_n}{G_n} \frac{\delta}{\delta \mathbf{J}(\mathbf{q}_i)}.
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Le crochet désiré est alors obtenu par la substitution des dernières équations dans le crochet non couplé (5.4) ainsi que de l'utilisation de (5.5). Cela donne un crochet complexe, contenant initialement 120 termes, et qui se réduit à

$$\begin{aligned}
\{A, B\}_{(s, j) \oplus (f_n, F_n)} &= \{A, B\}_{(S, J, g_n, G_n)} + \int d1 \cdots \int dn \sum_{i=1}^n \\
&\left[g_n p_{i\gamma} (\ln G_n + \ln^2 G_n) \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta j_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\delta B}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta j_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\delta A}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \right. \\
&+ g_n (\ln G_n + \ln^2 G_n) \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta S(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\delta B}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta S(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\delta A}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \\
&- G_n (\ln G_n - 1) \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta S(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta G_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta S(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta G_n} \right) \right) \\
&- g_n \ln G_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta S(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta S(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_n} \right) \right) \\
&- g_n \ln G_n \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_n} \right) \frac{\delta B}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_n} \right) \frac{\delta A}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \\
&- g_n \ln G_n p_{i\gamma} \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta j_\beta(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta j_\beta(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_n} \right) \right) \\
&- G_n (\ln G_n - 1) \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta G_n} \right) \frac{\delta B}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta G_n} \right) \frac{\delta A}{\delta j_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \\
&\left. - G_n (\ln G_n - 1) p_{i\gamma} \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta j_\beta(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta G_n} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta j_\beta(\mathbf{q}_i)} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta G_n} \right) \right) \right].
\end{aligned}
\tag{5.10}$$

Bien que le processus de simplification soit long et fastidieux, la nature de ces simplifications est la même que celle utilisée précédemment et ce résultat peut être considéré comme étant exact¹. Ce crochet décrit donc la cinématique sur l'espace couplé de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique pour un fluide incompressible, au repos et soumis à des contraintes de température. Ce résultat est original et constitue le point central du présent travail de recherche.

¹ Les détails de démonstration, qui sont de la même nature que celles de l'annexe A, ne sont pas présentés ici étant donné leur longueur.

5.3 Les équations dynamiques couplées

Les équations dynamiques des variables considérées peuvent maintenant être déterminées à l'aide de

$$\frac{\partial f}{\partial t} = L_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)} \frac{\delta H_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)}}{\delta f} \quad (5.11)$$

où l'opérateur de Poisson est défini explicitement ici par

$$\{A, B\}_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)} = \left\langle \frac{\delta A}{\delta \tilde{f}_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)}}, L_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)} \frac{\delta B}{\delta f_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)}} \right\rangle \quad (5.12)$$

et où

$$\tilde{f}_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)} = (S, \mathbf{J}, g_n, G_n). \quad (5.13)$$

D'autre part, l'hamiltonien est défini comme étant :

$$H_{(s,j)\oplus(f_n,F_n)} \equiv \int d\mathbf{r} TS(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r})^2}{2} + \int d1 \cdots \int dn f_n h_n + H_{G_n} \quad (5.14)$$

et représente comme à l'accoutumé l'énergie totale du système, en l'occurrence la somme de l'énergie sur le niveau de l'hydrodynamique et sur celui de la mécanique statistique. Notons que la température est introduite par sa définition thermodynamique, tandis que seule la partie cinétique associée à \mathbf{J} a été considérée et cela dans le même esprit que précédemment pour la vitesse de l'écoulement. L'énergie associée à la variable G_n n'est pas spécifiée ici. Notons que H_{G_n} peut dépendre, en toute généralité, de toutes les variables considérées. Néanmoins, afin de simplifier l'écriture et étant donné que dans ce mémoire la particularisation de G_n n'est pas abordée, nous considérerons que H_{G_n} est une fonction de G_n seulement. On aura donc

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta H}{\delta S} \\ \frac{\delta H}{\delta J} \\ \frac{\delta H}{\delta g_n} \\ \frac{\delta H}{\delta G_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T \\ J \\ h_n \\ \frac{\delta H}{\delta G_n} \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

Dans ces conditions, les équations d'évolution sont, pour l'entropie :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\mathbf{r})}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (S J_\alpha(\mathbf{r})) - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left[g_n (\ln G_n + \ln^2 G_n) J_\alpha(\mathbf{q}_i) \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left[G_n (\ln G_n - 1) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) \right] + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} [g_n \ln G_n p_{i\alpha}], \end{aligned} \quad (5.16)$$

pour le flux d'entropie :

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_\alpha(\mathbf{r})}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (J_\alpha(\mathbf{r}) J_\gamma(\mathbf{r})) - J_\gamma(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (J_\gamma(\mathbf{r})) - S \frac{\partial T}{\partial r_\alpha} \\ & - \sum_{i=1}^n \left[g_n p_{i\alpha} (\ln G_n + \ln^2 G_n) \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} (J_\gamma(\mathbf{q}_i)) \right] + \sum_{i=1}^n g_n \ln G_n \frac{\partial V(q)}{\partial q_{i\alpha}} \\ & - \sum_{i=1}^n \left[g_n (\ln G_n + \ln^2 G_n) \frac{\partial T}{\partial q_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^n \left[G_n (\ln G_n - 1) \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} [g_n p_{i\alpha} (\ln G_n + \ln^2 G_n) J_\gamma(\mathbf{q}_i)] \\ & - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\beta}} [g_n \ln G_n p_{i\alpha} p_{i\beta}] - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\beta}} \left[G_n (\ln G_n - 1) p_{i\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\beta}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

pour la fonction de distribution g_n :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial g_n}{\partial t} = & -\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} [g_n p_{i\alpha}] + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[g_n \frac{\partial V(q)}{\partial q_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[G_n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left[G_n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) \right] - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[g_n \ln G_n \frac{\partial T}{\partial q_{i\alpha}} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} [g_n \ln G_n J_\alpha(\mathbf{q}_i)] - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[g_n \ln G_n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} (J_\beta(\mathbf{q}_i)) \right],
\end{aligned} \tag{5.18}$$

et enfin pour la fonction de distribution G_n :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G_n}{\partial t} = & -\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} [G_n p_{i\alpha}] + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[G_n \frac{\partial V(q)}{\partial q_{i\alpha}} \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[G_n (\ln G_n - 1) \frac{\partial T}{\partial q_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} [G_n (\ln G_n - 1) J_\alpha(\mathbf{q}_i)] \\
& - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left[G_n (\ln G_n - 1) p_{i\beta} \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} (J_\beta(\mathbf{q}_i)) \right].
\end{aligned} \tag{5.19}$$

Les dernières équations sont originales et peuvent s'inscrire dans le cadre général de la mécanique statistique en non équilibre. Cependant, nous sommes plutôt intéressés à décrire le système à partir des particules le composant. Considérons donc la transformation

$$\{A, B\}_{s, j \oplus f_n, g_n} \rightarrow \{A, B\}_{s, j \oplus (q, p), g_n} \tag{5.20}$$

de la manière habituelle (présentée à la section 2.3). Ceci s'avère possible étant donné que l'entropie et le flux d'entropie ont été définis comme des fonctions linéaires de f_n . La dernière transformation nous permet alors d'obtenir les équations dynamiques associées aux variables microscopiques¹, et après calcul on obtient

¹ Les équations obtenues pour les autres variables sont les équations (5.16, 5.17 et 5.19) sans la présence de g_n .

$$\begin{aligned}
\frac{dq_{i\alpha}}{dt} &= p_{i\alpha} + G_n \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) - \ln G_n J_\alpha(\mathbf{q}_i) \\
\frac{dp_{i\alpha}}{dt} &= -\frac{\partial V}{\partial q_{i\alpha}} - G_n \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta H}{\delta G_n} \right) + \ln G_n \frac{\partial T}{\partial q_{i\alpha}}
\end{aligned}
\tag{5.21}$$

qui décrivent le mouvement des particules d'un système soumis à des contraintes de température. On remarque la présence du gradient de température dans les équations reliées à la vitesse. Cependant, pour que ces équations soient utiles dans le contexte des simulations, la fonction G_n devra être adéquatement discrétisée ce qui dépasse le cadre du présent travail. Néanmoins, le travail effectué ici permet de définir des critères de validité de cette discrétisation. En effet, les équations précédentes permettent d'obtenir

$$\frac{\partial e(S, J, q, p, G_n)}{\partial t} = \frac{\partial e}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial e}{\partial \mathbf{J}} \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \frac{\partial e}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial e}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial e}{\partial G_n} \frac{\partial G_n}{\partial t}
\tag{5.22}$$

qui pourra être comparée avec l'équation de continuité hydrodynamique (1.26), exprimée en terme microscopique à l'aide de la procédure d'Irving-Kirkwood. Cette comparaison permettra également d'obtenir une expression générale de la température qui peut être introduite dans la dernière équation par sa définition thermodynamique.

Discutons en terminant du cas particulier où le système est en équilibre à température constante. Il est alors clair que le gradient de température inclus dans l'équation de mouvement des vitesses est nul. Cependant, il est difficile de conclure quoi que ce soit sur ce que devient alors le flux d'entropie¹ ou même encore le gradient de ce flux. Ceci est dû au fait que les mécanismes par lesquels le flux d'entropie maintient le système à température constante sont mal connus. Les dernières considérations empêchent alors la comparaison entre les équations (5.21) et les équations de Nosé (3.5) décrivant le mouvement des particules d'un système à température constante. Cela aurait permis, en supposant la validité des équations de Nosé, d'obtenir des indications quant à la particularisation et l'interprétation de la variable G_n en équilibre.

¹ Contrairement au cas du système isolé où le flux d'entropie est évidemment nul.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons d'abord présenté la méthode par couplage et son application à un fluide incompressible, isotherme et soumis à un écoulement. Comme nous l'avons vu, cette méthode permet de dériver formellement les équations SLLOD utilisées avec succès dans le contexte de l'approche NEMD, mais dont la justification théorique n'était pas bien établie. La méthode consiste essentiellement à considérer un couplage entre le niveau de description de la mécanique classique, associée aux particules, et le niveau phénoménologique de la mécanique des fluides, basée sur la continuité des milieux.

Le processus menant au couplage de ces niveaux peut être résumé en trois (3) grandes étapes. D'abord une nouvelle variable, associée à la vitesse du fluide, est introduite par une combinaison des points de vue de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique. Cette variable est interprétée comme reflétant le caractère observable du point de vue macroscopique du fluide, mais en tenant compte également de sa structure moléculaire. Ensuite, le crochet de Poisson représentant la cinématique sur le niveau couplé de l'hydrodynamique et de la mécanique statistique est obtenu à partir du crochet associé aux niveaux séparés. Enfin, le crochet associé à l'espace couplé de l'hydrodynamique et du point de vue purement microscopique des particules est obtenu de la particularisation du dernier crochet. Tel que discuté précédemment, la procédure menant à cette dernière étape n'est valide que lorsque les fonctionnelles A, B sont des fonctions linéaires par rapport à la fonction de distribution f_n , ce qui est le cas lorsque seul l'écoulement du fluide est considéré comme contrainte hydrodynamique.

Le «véhicule» par lequel le couplage est réalisé est le formalisme généralisé de Poisson, qui offre deux (2) avantages déterminants. Premièrement, ce formalisme permet d'exprimer les différents niveaux de description, canonique ou non canonique, à l'intérieur d'une même structure mathématique. Deuxièmement, le passage d'un niveau de description à un autre s'effectue aisément en restreignant le domaine des fonctionnelles. Cela a permis d'obtenir les différents crochets de Poisson par le processus de projection qui a été utilisé à plusieurs reprises.

Les équations dynamiques des différentes variables d'états sont obtenues à partir du crochet de Poisson correspondant, par l'équation dynamique générale (2.5) ainsi que par la spécification d'un hamiltonien approprié. L'équation (2.5) ne tient pas compte de la dissipation, ce qui est justifié ici étant donné que les équations provenant de l'approche NEMD sont des équations réversibles. L'introduction de la dissipation dans ce contexte a été discutée à la fin de la section 3.1. D'autre part, l'hamiltonien est toujours interprété comme étant l'énergie totale du système et est obtenu de la somme de l'énergie telle qu'elle est spécifiée sur chacun des niveaux de description considérés.

Par ailleurs, l'expression microscopique (et réversible) du tenseur de pression, telle que déterminée par la procédure d'Irving-Kirkwood, apparaît dans les résultats obtenus de la méthode par couplage (*voir* 4.14-16). La méthode permet donc également d'obtenir des expressions microscopiques, associées aux propriétés observables et cela de manière cohérente avec les méthodes traditionnelles de la mécanique statistique en non équilibre.

Le deuxième objectif poursuivi consistait à analyser, à l'aide de la méthode par couplage, un fluide soumis à des contraintes de température. La motivation d'une telle analyse est d'abord de dériver des équations permettant la simulation d'un tel fluide dans le contexte de l'approche NEMD et ensuite d'explorer la possibilité que la méthode puisse proposer une définition générale de la température, ce qui n'est pas encore établi. Cette analyse s'avère plus complexe que la précédente, dû principalement au fait que l'entropie n'est pas une fonction linéaire de la fonction de distribution usuelle. Cela empêche alors d'obtenir le crochet associé au couplage entre l'hydrodynamique et le point de vue purement microscopique des particules (la troisième étape ci-dessus). Afin de traiter en partie cette question, nous avons considéré la définition (5.2) de l'entropie, c.-à-d. en introduisant la fonction de distribution F_n qui est associée à la partie non linéaire de l'entropie. Le crochet de Poisson associé à la mécanique statistique, qui doit maintenant inclure cette fonction de distribution, a été obtenu en considérant que cette dernière soit advectée par la fonction de distribution usuelle f_n . Il a été montré (*voir* 5.7) que ces dernières propositions sont cohérentes avec la deuxième loi de la thermodynamique, dans le sens où l'entropie totale telle que définie en terme de F_n est une fonction Casimir du crochet non couplé, associé aux variables d'état considérées.

L'objectif spécifique du présent travail, qui s'inscrit à l'intérieur d'une démarche à moyen terme, était d'effectuer le couplage sur l'espace défini par les variables (S, J, g_n, G_n) . Cela a été

réalisé et le résultat est le crochet de Poisson (5.10), qui représente l'élément central et original du présent travail. Les équations dynamiques (5.16-19) associées aux variables considérées ont ensuite été dérivées de la manière habituelle. De plus, l'introduction de la nouvelle fonction de distribution a permis une particularisation partielle du crochet (5.10), étant donné que les variables considérées sont alors des fonctions linéaires par rapport à la fonction de distribution usuelle f_n . Cela a conduit à la dérivation des équations (5.21), qui décrivent le mouvement des particules d'un système soumis à un gradient de température, en terme des variables (S, J et G_n). Le résultat montre que seule la vitesse des particules est influencée par le gradient de température. Cependant, ces équations ne pourront être utiles que lorsque la fonction G_n sera particularisée, ce qui dépasse le cadre du présent travail. Néanmoins, les résultats obtenus ici définissent des «balises» concernant cette particularisation. En effet, celle-ci devra être telle que l'équation (5.22), exprimée à l'aide des équations dynamiques couplées, soit cohérente avec l'équation de continuité obtenue dans le cadre de l'hydrodynamique et avec la procédure d'Irving-Kirkwood. Il est espéré que cette comparaison permettra également d'obtenir une définition microscopique de la température, valide en toute généralité.

ANNEXE A

DÉTAILS DE DÉMONSTRATION

A.1 Le crochet hydrodynamique

Le crochet de Poisson associé à la description eulérienne de la mécanique des fluides (2.32) a été obtenu à partir du crochet associé à f_I par un processus de projection. Nous effectuons ici les détails de démonstration.

Le crochet voulu est obtenu en substituant l'équation (2.31) dans l'équation (2.25), ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \{A, B\}_{(\rho, \mathbf{u}, s)} = & \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \\
 & \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. X \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') + \frac{\delta B}{\delta u_\gamma(\mathbf{r}')} p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') - \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{r}')} (\ln f_1 + 1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \right) \right) \right] \\
 & - \left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + \frac{\delta B}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) - \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \right) \right. \\
 & \left. \left. X \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') + \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r}')} p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r}')} (\ln f_1 + 1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \right) \right) \right] \\
 & \left. \right] \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

où \mathbf{r}' a été introduit afin de tenir compte du produit des intégrales. Notons que nous n'avons pas tenu compte de l'indice des termes à l'intérieur des fonctions delta, étant donné que ceux-ci agiront

de la même manière sur tous les termes de l'équation et ne modifierons pas le résultat final. Par ailleurs, étant donné la structure des crochets de Poisson, il n'est pas nécessaire de traiter explicitement la partie antisymétrique qui sera toujours notée par : $- \leftrightarrow A - B$. L'équation précédente devient ainsi :

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{(\rho, \mathbf{u}, s)} = & \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \\ & \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \right) \right. \right. \\ & \left. \left. X \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') + \frac{\delta B}{\delta u_\gamma(\mathbf{r}')} p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') - \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{r}')} (\ln f_1 + 1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \right) \right] \right. \\ & \left. - A \leftrightarrow B \right]. \end{aligned} \tag{A.2}$$

Par ailleurs, il est délicat d'appliquer la fonction delta en tant qu'opérateur lorsque celle-ci est à l'intérieur d'une dérivée. Nous allons donc dans un premier temps la considérer en tant que fonction. En traitant les dérivées, autres que celles impliquant la fonction delta, on obtient :

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{(\rho, \mathbf{u}, s)} = & \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \\ & \left[\left(\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) + \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial q_{1\alpha}} \right) \right. \\ & \left. X \left(\frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') - \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial p_{1\alpha}} \right) \right. \\ & \left. - A \leftrightarrow B \right] \end{aligned} \tag{A.3}$$

En appliquant les fonctions delta impliquant \mathbf{r}' (qui ne sont pas dérivées) en tant qu'opérateur et en intégrant ensuite sur \mathbf{r}' , l'équation devient :

$$\begin{aligned}
\{A, B\}_{(\rho, u, s)} = & \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dp_1 f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \\
& \left[\left(\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) + \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial q_{1\alpha}} \right) \right. \\
& \times \left(\frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} - \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{q}_1)} \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial p_{1\alpha}} \right) \\
& \left. - A \leftrightarrow B \right] \tag{A.4}
\end{aligned}$$

et en effectuant les produits :

$$\begin{aligned}
\{A, B\}_{(\rho, u, s)} = & \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dp_1 \\
& \left[\left(f_1 \frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} \right. \right. \\
& - \frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\partial f_1}{\partial p_{1\alpha}} \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{q}_1)} \\
& + f_1 \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} \\
& - \frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\partial f_1}{\partial p_{1\alpha}} \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{q}_1)} \\
& - f_1 \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} \\
& + \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} (\ln f_1 + 1) \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\partial f_1}{\partial p_{1\alpha}} \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{q}_1)} \\
& - \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \frac{\partial f_1}{\partial q_{1\alpha}} \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} \\
& \left. + \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial q_{1\alpha}} \frac{\partial f_1}{\partial p_{1\alpha}} \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{q}_1)} \right) \\
& \left. - A \leftrightarrow B \right]. \tag{A.5}
\end{aligned}$$

On remarque que le 2^{ème} ainsi que le 6^{ème} termes sont nuls en intégrant par parties une et deux fois respectivement. Notons que les bornes des intégrales sont toujours choisies telles que les fonctions évaluées entre celles-ci sont nulles.

Les dérivées de la fonction delta peuvent être traitées en appliquant :

$$\begin{aligned} \int dx \int dy f(x) \frac{\partial}{\partial x} (\delta(x-y)) g(y) &= - \int dx \int dy \frac{\partial}{\partial x} (f(x)) g(y) \delta(x-y) \\ &= \int dy f(y) \frac{\partial g(y)}{\partial y} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

et le crochet devient alors :

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{(\rho, u, s)} &= \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dp_1 \\ &\left[\left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{r})} (f_1 \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \right. \right. \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{r})} (p_{1\gamma} f_1 \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{r})} (f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)) \\ &- \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1) \\ &- \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{q}_1)} (f_1 \ln f_1 \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \\ &- \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \frac{\delta B}{\delta u_\alpha(\mathbf{r})} \frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{r}} \\ &\left. + \frac{\delta A}{\delta s(\mathbf{r})} \frac{\delta B}{\delta s(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) \frac{1}{f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)} \frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)}{\partial p_{1\alpha}} \right) \\ &- A \leftrightarrow B] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

dans lequel le troisième terme a été obtenu en intégrant d'abord par partie. On remarque que le dernier terme s'annule directement avec son terme antisymétrique. Le reste des simplifications s'obtient en intégrant par partie le 6^{ème} terme.

À l'aide des définitions (2.28), on obtient alors :

$$\begin{aligned} \{A, B\}_{\rho, u, s} = \int dr & \left[\rho \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta \rho} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta \rho} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \right. \\ & + u_\gamma \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \\ & \left. + s \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta s} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta s} \right) \frac{\delta A}{\delta u_\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (A.8)$$

qui est le crochet recherché.

A-2 Le crochet couplé associé à un fluide soumis à un écoulement

Nous effectuons ici les détails de calcul menant à l'équation (4.8). Afin d'éviter toute ambiguïté concernant la manipulation des sommes, nous allons traiter explicitement le cas particulier où $n=2$. La dérivation va montrer que la généralisation à un nombre n quelconque est directe. Par ailleurs, les manipulations mathématiques sont identiques à celles utilisées dans la première partie de la présente annexe.

L'équation (4.4) devient alors :

$$\begin{aligned}
\{A.B\}_{u,f_2} = & \int d\mathbf{r} u_\gamma \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta u_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta u_\alpha} - A \leftrightarrow B \right) \\
& + \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 f_2(q_1, q_2, p_1, p_2) \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta f_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta f_2} \right) \right) \right. \\
& \left. - A \leftrightarrow B \right]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

tandis que l'équation (4.5) devient :

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}(\mathbf{r}) = & \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (\mathbf{p}_1 \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + \mathbf{p}_2 \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \\
g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = & f_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

et l'équation (4.7) :

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})} = & \frac{\delta}{\delta \mathbf{U}(\mathbf{r})} \\
\frac{\delta}{\delta f_2} = & \frac{\delta}{\delta g_2} + \int d\mathbf{r} (\mathbf{p}_1 \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + \mathbf{p}_2 \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \frac{\delta}{\delta \mathbf{U}(\mathbf{r})}.
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Le crochet couplé est obtenu en substituant les deux dernières équations dans le crochet (A.9), ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
\{A.B\}_{u \oplus f_2} = & \int d\mathbf{r} \left(U_\gamma - \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \right) \\
& \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} + (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \right) \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} \right) \right. \\
& \quad \left. X \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} + (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}')) \frac{\delta B}{\delta U_\gamma(\mathbf{r}')} \right) \right] \\
& + \left(\frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} + (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \right) \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} \right) \\
& \quad \left. X \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} + (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}')) \frac{\delta B}{\delta U_\gamma(\mathbf{r}')} \right) \right] \\
& - A \leftrightarrow B]
\end{aligned}
\tag{A.12}$$

où \mathbf{r}' a été introduit afin de tenir compte du produit des intégrales. Par ailleurs, il est délicat d'appliquer la fonction delta comme opérateur à l'intérieur des dérivées. Ainsi, nous la considérons dans un premier temps en tant que fonction. En traitant les dérivées, autres que celles de la fonction delta, l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned}
\{A.B\}_{u \oplus f_2} = & \int d\mathbf{r} (U_\gamma) \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& - \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \\
& \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \right) \right. \\
& \quad \left. X \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \right] \\
& + \left(\frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{2\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \right) \\
& \quad \left. X \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}') \right) \\
& - A \leftrightarrow B].
\end{aligned} \tag{A.13}$$

En effectuant maintenant les produits, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\{A.B\}_{u \oplus f_2} = & \int d\mathbf{r} (U_\gamma) \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& - \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \\
& \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \right. \right. \\
& + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \\
& + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}') \\
& + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}') \\
& + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{2\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \\
& \left. \left. + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{2\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}') \right) \right. \\
& \left. - A \leftrightarrow B \right].
\end{aligned} \tag{A.14}$$

En appliquant les fonctions delta impliquant \mathbf{r}' on obtient :

$$\begin{aligned}
\{A.B\}_{u \oplus f_2} = & \int d\mathbf{r} (U_\gamma) \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& - \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \\
& \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\
& + \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_1)} \right. \right. \\
& + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \\
& + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_1)} \\
& + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_2)} \\
& + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{2\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \\
& \left. \left. + \frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{r})} p_{2\gamma} \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} (\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_2)} \right) \right. \\
& \left. - A \leftrightarrow B \right]
\end{aligned} \tag{A.15}$$

et où on a intégré en \mathbf{r}' .

En dérivant maintenant les fonctions delta à l'aide de

$$\int dx \int dy f(x) \frac{\partial}{\partial x} (\delta(x-y)) g(y) = \int dx \int dy f(x) \frac{\partial g(y)}{\partial y} \delta(x-y) \quad (\text{A.16})$$

et en appliquant ensuite les fonctions delta en tant qu'opérateur, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \{A.B\}_{u \oplus f_2} = & \int d\mathbf{r} U_\gamma \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\ & - \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}) + p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \\ & \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - A \leftrightarrow B \right] \\ & + \int d\mathbf{r} \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \\ & \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_1)} \right. \right. \\ & + \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_1)} \right) p_{1\gamma} \frac{\partial}{\partial p_{1\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\alpha(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r})} (p_{1\gamma} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r})) \\ & + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_2)} \\ & + \frac{\partial}{\partial q_{2\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_2)} \right) p_{2\gamma} \frac{\partial}{\partial p_{2\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \\ & \left. \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\alpha(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{r})} (p_{2\gamma} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r})) \right) \right. \\ & \left. - A \leftrightarrow B \right] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

qui, après simplification s'écrit :

$$\begin{aligned}
\{A.B\}_{u \oplus f_2} = & \int d\mathbf{r} U_\gamma \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{\delta B}{\delta U_\gamma} \right) \frac{\delta A}{\delta U_\alpha} \right] \\
& + \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \sum_{i=1}^2 \\
& \quad \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \right) \\
& + \int dq_1 \int dq_2 \int dp_1 \int dp_2 g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \sum_{i=1}^2 \\
& \quad \left[\left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \frac{\delta B}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_i)} - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) \frac{\delta A}{\delta U_\alpha(\mathbf{q}_i)} \right) \right. \\
& \quad \left. + \left(\frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) p_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta g_2} \right) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} \left(\frac{\delta B}{\delta U_\gamma(\mathbf{q}_i)} \right) p_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \left(\frac{\delta A}{\delta g_2} \right) \right) \right]
\end{aligned}
\tag{A.18}$$

et qui, généralisée pour n particules, est l'équation recherchée (4.8). La dérivation effectuée ici montre que cette généralisation est directe.

RÉFÉRENCES

- Abarbanel, H.D.I., Brown, R. et Yang, Y.M. 1988. *Phys. Fluids*, **31**, p.2802.
- Abraham, F.F. 1986. *Advances in Physics*, **32**, no.1, 1-112.
- Alder, B. J. et Wainwright, T.E. 1957. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208-1209.
- Allen, M.P. et Tildesley, D.J. 1987. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press-Oxford, 385p.
- Andersen, H.C. 1980. *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384-2393.
- Ciccotti, G., Frenkel, D. et McDonald, I.R. (eds) 1987. *Simulation of Liquids and Solids*, North-Holland, 481p.
- Evans, D.J. 1982. *Phys. Lett.*, **91A**, 457-60.
- Evans, D.J. et Morriss, G.P. 1984. *Phys. Rev., Ser. A*, **30**, p.1528.
- Evans, D.J. et Morriss, G.P. 1990. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Academic Press, 302p.
- Goldstein, H. 1980. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, 672p.
- Grmela, M. 1986. *Contemp. Math.*, **28**, p.125.
- Grmela, M. 1993a. *Physical Review E*, **47** no.1, 351-365.
- Grmela, M. 1993b. *Physics Letters A*, **174**, 59-65.
- Grmela, M. 1993c. *Physics Letters A*, **182**, 270-276.
- Haile, J.M. 1992. *Molecular Dynamics Simulation*. John Wiley & Sons, 483 p.
- Hansen, J.P. et McDonald, I.R. 1986. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 556p.
- Holm, D.D., Marsden, J.E., Ratiu, T. et Weinstein, A. 1985. *Phys. Rep.*, **123**, p.1.
- Hoover, Wm.G. 1985. *Physical Review A*, **31**, no.3, 1695-1697.
- Hoover, Wm.G. 1986. *Molecular Dynamics*. Springer-Verlag, Lecture Notes in Physics **258**, 138p.
- Hoover, Wm.G. 1991. *Computational Statistical Mechanics*. Elsevier, 313p.
- Hoover, W.G., Evans, D.J. Hickman, R.B., Ladd, A.J.C., Ashurst, W.T. et Moran, B. 1980. *Phys. Rev., Ser. A*, **22**, p.1690.
- Jou, D. et Casas-Vazquez, J. 1994. *Phys. Rev. E*, **49**, p.1040.
- Jou, D., Casas-Vazquez, J et Lebon G. 1993. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer-Verlag, 318p.
- Kubo, R. 1957. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, p.570.
- Ladd, A.J.C. 1984. *Molecular Physics*, **53**, no.2, 459-463.
- Lees, A.W. et Edwards, S.F. 1972. *J.Phys.*, **C5**, p.1921.

- Marsden, J.E. et Weinstein, A. 1982. *Physica D*, **4**, p.394.
- Morrison, P.J. et Greene, J.M. 1980. *Phys. Rev.Lett.*, **45**, 790-794.
- Nettleton, R.E. 1993. *Can. J. Phys.* **72**, p.106.
- Nosé, S. 1984. *J. Chem. Phys.*, **81**, 511-519.
- Raman, A. 1964. *Phys. Rev.*, **136**, A405-A411.
- Tolman, R.C. 1979. *The Principles of Statistical Mechanics*. Dover Publications, 661p.
- Verlet, L. 1967. *Phys. Rev.*, **159**, 98-103.